

Primjena nehrđajućih čelika u automobilskoj industriji

Vrančić, Daniel

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:014878>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-13**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Daniel Vrančić

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Student:

Daniel Vrančić

Zagreb, 2019.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svojoj obitelji, pogotovo svojim roditeljima koji su mi bili najveća podrška za vrijeme studija.

Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Vinku Šimunoviću na pomoći, savjetima, utrošenom vremenu i trudu, te ustupljenoj literaturi. Zahvaljujem se svim djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala na stručnoj pomoći i korisnim savjetima.

Daniel Vrančić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa:	
Ur. broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **DANIEL VRANČIĆ** Mat. br.: 0035202608

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Primjena nehrđajućih čelika u automobilskoj industriji**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Application of stainless steels in automotive industry**

Opis zadatka:

Visokolegirani nehrđajući čelici imaju nezamjenjivu primjenu u mnogim područjima poput prehrambene i farmaceutske industrije, vodnog gospodarstva pa sve do primjene u kućanstvima, a sve se više koriste i u automobilskoj industriji npr. za pojedine dijelove ispušnih sustava. Posljednjih godina jedan od trendova razvoja novih autobusa je i primjena nehrđajućih čelika za izradu šasija s ciljem smanjenja troškova održavanja u eksploataciji. Pritom se najčešće koriste feritni nehrđajući čelici.

U teorijskom dijelu rada treba prikazati svojstva pojedinih skupina nehrđajućih čelika s posebnim naglaskom na njihovu korozivnu otpornost i probleme koji se mogu javiti. Posebno detaljno obraditi feritne nehrđajuće čelike i njihovu primjenu u autoindustriji i to posebno za izradu šasija autobusa.

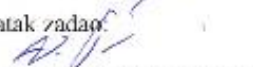
U eksperimentalnom dijelu rada treba provesti komparativno laboratorijsko korozivno ispitivanje s ciljem utvrđivanja svojstava korozivne postojanosti feritnog nehrđajućeg čelika s i bez dodatne zaštite premazom u simuliranim atmosferskim uvjetima. Na temelju analize rezultata provedenih ispitivanja donijeti zaključke o korozivnoj otpornosti.

U radu navesti korištenu literaturu te eventualnu dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
26. rujna 2019.

Rok predaje rada:
28. studenog 2019.

Predviđeni datum obrane:
04. prosinca 2019.
05. prosinca 2019.
06. prosinca 2019.

Zadatak zadao:

doc. dr. sc. Vinko Šimunović

Predsjednica Povjerenstva:

prof. dr. sc. Biserka Runje

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Podjela nehrđajućih čelika:.....	2
2.1. Austenitni nehrđajućí čelici:.....	2
2.2. Austenitno-feritni (dupleks) nehrđajućí čelici	4
2.3. Feritni nehrđajućí čelici	6
2.4. Martenzitni nehrđajućí čelici	10
2.5. Precipitacijski očvrnuti nehrđajućí čelici	12
3. Primjena nehrđajućih čelika u autoindustriji	15
3.1. Povijest.....	15
3.2. Motivacija za primjenu nehrđajućeg čelika u autoindustriji	18
3.3. Vrste čelika u autoindustriji	19
3.4. Elektroprevlačenje (kataforeza).....	24
3.5. Primjena nehrđajućih čelika u autoindustriji.....	27
3.6. Primjena feritnih nehrđajućih čelika za karoserije autobusa.....	31
3.7. Korozijska ispitivanja	34
3.7.1 Ubrzane metode ispitivanja.....	34
3.7.2. Elektrokemijske metode ispitivanja	36
4. Eksperimentalni dio	38
4.1. Uvod	38
4.2. Priprema ispitnih uzoraka i plan ispitivanja	39
4.3. Određivanje kemijskog sastava spektrometrijskim ispitivanjem fluorescentnim X-zrakama	41
4.4. Ispitivanje hrapavosti površine	42
4.4. Nanošenje premaza na ispitne uzorke	43
4.5. Mjerenje debljine premaza	44
4.6. Prionjivost prevlake	45

4.7. Ispitivanje u vlažnoj komori	48
4.7.1. Vizualna kontrola ispitnih uzoraka.....	53
4.8. Ispitivanje u slanoj komori	56
4.8.1. Vizualna kontrola ispitnih uzoraka.....	61
4.9 Stereomikroskopsko ispitivanje uzoraka	64
4.10. Ispitivanje prionjivosti prevlake nakon korozijskih ispitivanja	69
4.11. Ispitivanje otpornosti na udar	71
4.12. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)	74
5. ZAKLJUČAK.....	79
Literatura:.....	81

Popis slika

Slika 1. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika [3]	3
Slika 2. Fe-Cr-Ni dijagram [4]	4
Slika 3. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [3]	6
Slika 4. Krivulje naprezanja nehrđajućih čelika [5]	7
Slika 5. Fe-Cr fazni dijagram [[4].....	8
Slika 6. Mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika [3].....	11
Slika 7. Shematski prikaz dijagrama očvršćivanja martenzitnih PH [5].....	13
Slika 8. Shematski prikaz dijagrama toplinske obradbe austenitnih PH-čelika [6]	14
Slika 9. Primjeri automobila izrađenih od nehrđajućeg čelika, Ford Motor Company [8].....	15
Slika 10. De Lorean DMC-12 [8].....	16
Slika 11. Fordov model iz 1936. izrađen od nehrđajućeg čelika [9]	17
Slika 12. Trendovi metalnih materijala lakih vozila u Sjevernoj Americi [7].....	21
Slika 13. Trendovi metalnih materijala lakih vozila u Europi [7].....	23
Slika 14. Katodna neutralizacija [10]	25
Slika 15. Dijagram tipičnog sustava e-prevlačenja [10].....	26
Slika 16. Komponente ispušnog sustava automobila [13].....	28
Slika 17. Spremnik goriva od nehrđajućeg čelika [14]	29
Slika 18. Karoserija MCI autobusa od nehrđajućeg čelika [15].....	30
Slika 19. Ponašanje udarnih žilavosti nehrđajućih čelika [16]	31
Slika 20. Karoserija autobusa od nehrđajućeg čelika [12]	32
Slika 21. Vlažna komora za ubrzano korozijsko ispitivanje [20]	35
Slika 22. Slana komora za ubrzano korozijsko ispitivanje [21].....	35
Slika 23. Shematski prikaz elektrokemijske ćelije [23]	36
Slika 24. Električni ekvivalentni krug netaknutog premaza u kontaktu s elektrolitom [21].....	37

Slika 25. Električni ekvivalentni krug premaza u kontaktu s elektrolitom (degradacija u postupku) [23].....	37
Slika 26. Komponente A i B korištene za premaz	38
Slika 27. Ispitni uzorci	39
Slika 28. Ispitivanje kemijskog sastava XRF metodom.....	41
Slika 29. Postupak ručnog brušenja uzorka te obrađeni uzorak.....	42
Slika 30. Mjerni uređaj za ispitivanje hrapavosti	42
Slika 31. Način nanošenja premaza: a) zamješavanje premaza, b) nanošenje premaza na ispitni uzorak.....	43
Slika 32. Ispitni uzorci zaštićeni premazom.....	43
Slika 33. Mjerenje debljine suhog filma (DSF).....	44
Slika 34. Uzorci u vlažnoj komori tipa Humidity cabinet model AB6	48
Slika 35. Ispitni uzorci nakon 408 sati ispitivanja u vlažnoj komori.....	53
Slika 36. Ispitivanje uzoraka u slanoj komori	56
Slika 37. Ispitni uzorci nakon 408 sati ispitivanja u slanoj komori.....	61
Slika 38. Stereomikroskop Laica MZ6.....	64
Slika 40. Uzorci nakon ispitivanja prionjivosti prevlake.....	69
Slika 41. Uređaj za ispitivanje otpornosti na udar.....	71
Slika 43. Osnovni električni strujni krug s tri komponente [23]	75
Slika 44. Strujni krug s pet komponenti korišten za potrebe ispitivanja [23].....	75
Slika 45. Strujni krug s šest komponenti korišten za potrebe ispitivanja [23]	76

Popis Tablica

Tablica 1. Slijed provedbe ispitivanja	40
Tablica 2. Kemijski sastav materijala ispitnih uzoraka	41
Tablica 3. Izmjereni parametri hrapavosti površine uzoraka	42
Tablica 4. Rezultati mjerenja DSF	44
Tablica 5. Redoslijed izvođenja Cross-cut testa	45
Tablica 6. Ocjenjivanje prionjivosti premaza prema ISO 2409	46
Tablica 7. Ocjena rezultata dobivenih Cross-cut testom.....	47
Tablica 8. Prikaz uzoraka AISI 304 tijekom ispitivanja u vlažnoj komori	49
Tablica 9. Prikaz uzoraka AISI 430 tijekom ispitivanja u vlažnoj komori	50
Tablica 10. Prikaz referentnih uzoraka AISI 304 i AISI 430 tijekom ispitivanja u vlažnoj komori	51
Tablica 11. Prikaz uzoraka prevučeni postupkom kataforeze tijekom ispitivanja u vlažnoj komori.....	52
Tablica 12. Uzorci AISI 304 i 430 nakon ispitivanja u vlažnoj komori.....	54
Tablica 13. Uzorci zaštićeni postupkom kataforeze i referentni materijali nakon ispitivanja u vlažnoj komori.....	55
Tablica 14. Prikaz uzoraka AISI 304 tijekom ispitivanja u slanoj komori	57
Tablica 15. Prikaz uzoraka AISI 430 tijekom ispitivanja u slanoj komori	58
Tablica 16. Prikaz referentnih uzoraka tijekom ispitivanja u slanoj komori	59
Tablica 17. Prikaz uzoraka prevučeni postupkom kataforeze tijekom ispitivanja u slanoj komori	60
Tablica 18. Vizualni pregled nakon ispitivanja u slanoj komori - AISI 430 i 304	62
Tablica 19. Uzorci prevučeni postupkom kataforeze i referentni materijali nakon ispitivanja u slanoj komori.....	63
Tablica 20. Stereomikroskopske snimke nakon ispitivanja u vlažnoj komori	65
Tablica 21. Stereomikroskopske snimke nakon ispitivanja u slanoj komori	67
Tablica 22. Stereomikroskopske slike nakon testa prionjivosti prevlake	70

Tablica 23. Stereomikroskopske snimke površine nakon ispitivanja.....	72
Tablica 24. Nyquistovi dijagrami za uzorke ispitivane 408 h u slanoj i vlažnoj komori .	77
Tablica 25. Nyquistovi dijagrami za referentne uzorke s premazom izložene 3,5%-tnoj NaCl otopini nakon 48 h i 96 h.....	77
Tablica 26. Rezultati dobiveni analizom EIS-a	78

Popis oznaka

Oznaka	Jedinica	Opis
Ra	μm	Parametar hrapavosti
Rz	μm	Parametar hrapavosti
DSF	μm	Debljina filma premaza
K-1	/	Uzorak kataforeze 1
K-2	-	Uzorak kataforeze 2
h	h	Sati
EIS	/	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija
Rs	Ω	Otpor elektrolita
Cp	F/cm^2	Kapacitet premaza
Rct	Ω/cm^2	Otpor osnovnog metala
Cdl	F/cm^2	Kapacitet dvosloja
Cp	F/cm^2	Kapacitet premaza
Ru	Ω/cm^2	Otpor elektrolita
Rp	Ω/cm^2	Otpor premaza
Z	Ω	Ukupna impedancija
W	Ωcm^2	Warburgova impedancija
R1	Ωcm^2	Otpor elektrolita
R2	Ωcm^2	Otpor premaza
R3	Ωcm^2	Otpor osnovnog metala

Sažetak

Diplomski rad sastoji se od teorijskog i eksperimentalnog dijela. U teorijskom dijelu rada opisana je podjela nehrđajućih čelika, njihova otpornost prema koroziji, problemi u primjeni te njihova primjena u autoindustriji. Prvenstveno je naglašena primjena feritnih nehrđajućih čelika za izradu šasija autobusa, a s ciljem smanjenja troškova održavanja u eksploataciji.

U eksperimentalnom djelu provedeno je ispitivanje epoksidnog premaza na uzorcima od austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 304 (EN 1.4301) i feritnog nehrđajućeg čelika AISI 430 (EN 1.4016) koji su uspoređivani sa uzorcima nelegiranog čelika zaštićenog postupkom kataforeze koji je danas uobičajeni postupak zaštite čelika u autoindustriji. Ispitivanja su provedena u slanoj i vlažnoj komori prema zahtjevima normi HRN EN ISO 9227 i HRN EN ISO 6270 u trajanju od 408 sati te postupkom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) te su na temelju analize rezultata ispitivanja izvedeni zaključci.

Ključne riječi: nehrđajući čelici, zaštita premazima, otpornost

Summary

This diploma thesis consists of theoretical and experimental part. Theoretical part describes the division of stainless steels, their resistance to corrosion, problems in application and their application in the automotive industry. The use of ferritic stainless steels for the construction of bus chassis is primarily emphasized, with the aim of reducing maintenance costs in operation.

In the experimental part, the epoxy coating was tested on the samples of austenitic stainless steel AISI 304 (EN 1.4301) and ferritic stainless steel AISI 430 (EN 1.4016), which were compared with samples of non-alloy steel protected by the cathodization procedure, which is nowadays a common method of protecting in the automotive industry. The tests were carried out in a salt and humidity chamber according to the requirements of the HRN EN ISO 9227 and HRN EN ISO 6270 standards for 408 hours and by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and conclusions were drawn based on the analysis of the test results.

Keywords: stainless steels, coating protection, resistance

1. Uvod

Nehrđajući čelik (eng. stainless steel) ili korozijski postojan čelik je generički naziv za niz različitih čelika koji se prvenstveno koriste zbog svoje korozijske postojanosti za specifičnu primjenu ili specifični okoliš. To je slitina željeza sa najmanje 10,5% (12%) masenog udjela kroma (Cr). Ostali legirajući elementi koji se dodaju služe da poboljšaju strukturalna i mehanička svojstva kao što su oblikovljivost i žilavost, a mogu biti metalni (nikal, molibden, titan, bakar) ili nemetalni (dušik i ugljik).

U usporedbi sa drugim čelicima, nehrđajući čelici su kemijski složeniji. Veliki broj legirajućih elemenata omogućuje veći raspon mogućih faza ili osnovnih kristalnih struktura, a velika količina elemenata koji legiraju povećava odstupanje od ponašanja čistog željeza; stoga je teže predvidjeti koja će od faza nastati. Tri osnovne faze kod nehrđajućeg čelika su feritna, austenitna i martenzitna. Široka raznolikost legura koje postoje temelji se na [1]:

- Kombinaciji ove tri faze
- Mijenjanju sastava ove tri faze
- Dodavanju sekundarnih faza za određene svrhe.

Njihova velika primjena nalazi se upravo u autoindustriji, što je i tema ovoga rada.

Nehrđajući čelici su definirani nacionalnim standardima (HRN, DIN, AISI), a vjerojatno zbog utjecaja brodogradnje u našem se okruženju ustalila upotreba oznaka za nehrđajuće čelike prema američkom standardu AISI (American Iron and Steel Institute) [2].

2. Podjela nehrđajućih čelika:

Prema mikrostrukturi nehrđajuće čelike možemo podijeliti u četiri osnovne grupe [3]:

1. austenitni nehrđajući čelici
2. austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici
3. feritni nehrđajući čelici
4. martenzitni nehrđajući čelici

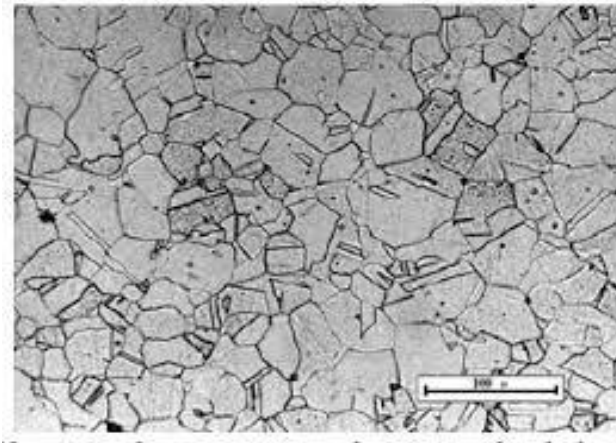
dok posebnu skupinu čine precipitacijski očvrsnuti nehrđajući čelici.

2.1. Austenitni nehrđajući čelici:

Austenitni čelici zbog svoje dobre korozijske postojanosti, dobre obradljivosti, izvrsne zavarljivosti, mehaničkih svojstava te estetskih karakteristika najčešće su korištena vrsta nehrđajućih čelika [3]. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika prikazana je na slici 1.

Osnovni zahtjevi prema kemijskom sastavu potrebnom da se postigne austenitna mikrostruktura nehrđajućih čelika su [3]:

- maseni udjel ugljika treba biti što niži ($< 0,15\%$) jer je tada manja opasnost od nastanka karbida Cr_{23}C_6 (odgovoran za pojavu interkristalne korozije)
- maseni udjel kroma što viši ($> 18\%$) radi povećanja antikorozivnosti
- maseni udjel nikla što viši ($> 8\%$) kako bi isti, kao gamageni element (γ), prevladao alfa-geno djelovanje kroma i doveo do nastanka austenitne mikrostrukture
- dodatno legiranje s molibdenom, titanom, niobijem i/ili tantalom koji pospješuju nastanak 5 do 10 % delta ferita te djeluju stabilizirajuće na otpornost prema interkristalnoj koroziji
- povišeni udjel dušika (0,2 do 0,4 %) radi povišenja čvrstoće i otpornosti na napetosnu i rupičastu koroziju.



Slika 1. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čelika [3]

Austenitni čelici imaju mnogo prednosti s metalurškog gledišta. Mogu biti dovoljno mekani da ih mogu lako oblikovati isti alati koji rade s nelegiranim (ugljičnim) čelikom, ali mogu se učiniti i nevjerovatno čvrstim hladnim oblikovanjem. Njihova austenitna struktura vrlo je žilava i duktilna do apsolutne nule. Oni također ne gube svoju čvrstoću na povišenim temperaturama jednako brzo kao feritne legure na bazi željeza. Vrste s najmanje otpornosti na koroziju mogu izdržati uobičajene korozivne napade u svakodnevnom okruženju, dok legure koje su najviše otporne na koroziju mogu podnijeti čak i vrlo agresivne uvjete, npr. morsku vodu [1].

Ako bi ove legure imale relativne slabosti, to bi bile [1]:

1. Austenitni nehrđajući čelici manje su otporni na cikličku oksidaciju nego feritni jer njihov veći koeficijent toplinske ekspanzije teži prouzročiti propadanje zaštitnog oksidnog omotača.
2. Mogu doživjeti pucanje uslijed napetosne korozije ukoliko se koriste u okruženjima u kojima imaju nedovoljnu otpornost prema ovoj vrsti korozije.
3. Granica izdržljivosti na umor iznosi samo oko 30% vlačne čvrstoće (naspram 50 do 60 % za feritni nehrđajući čelik). To, u kombinaciji s njihovim visokim koeficijentima toplinske ekspanzije, čini ih posebno osjetljivim na toplinski umor.

Međutim, rizici ovih ograničenja mogu se izbjeći poduzimanjem odgovarajućih mjera opreza.

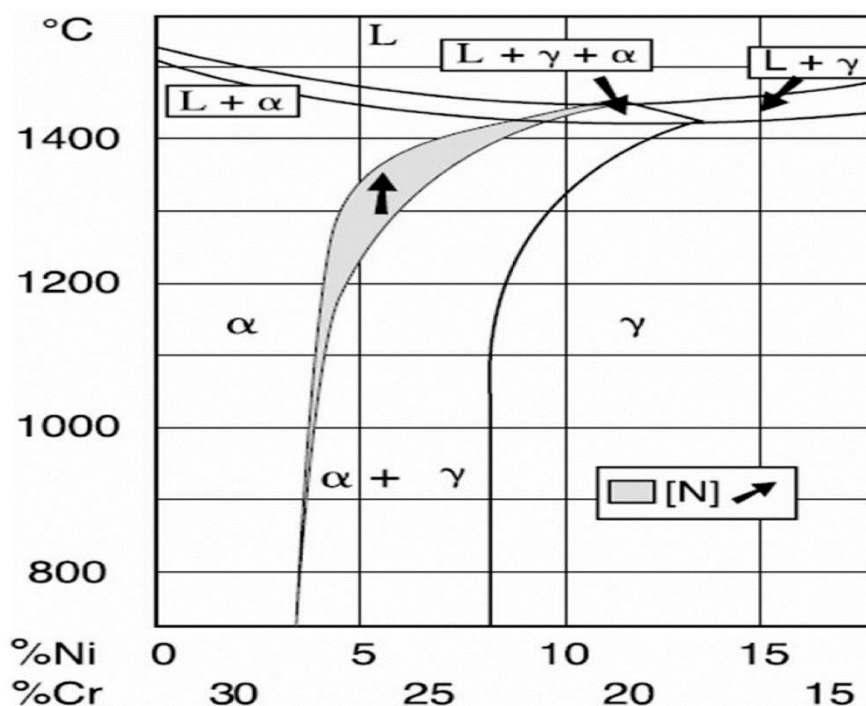
2.2. Austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici

Najnovija obitelj nehrđajućih čelika su dupleks legure. Mješavina ferita i austenita u njihovoj strukturi daje im veću čvrstoću nego bilo koja od faza zasebno. Dupleks legure imaju najmanje 20% kroma, pa ih se smatra vrlo otpornim na koroziju, ali ne i na visoke temperature. Njihov nizak sadržaj nikla čini ih ekonomičnijim od austenitnih legura iste razine otpornosti na koroziju, posebno kada se njihova veća čvrstoća može iskoristiti za smanjenje potrebne količine materijala [1].

Struktura i svojstva legure

Idealna struktura dupleks čelika bio bi stabilan omjer austenita od približno 50 % i 50 % ferita pri svim temperaturama pri kojima se koristi bez drugih faza. Austenit bi bio polje u feritnoj matrici, a svaka bi faza imala jednaku otpornost na koroziju, iako ima različite sastave. Trebalo je dugo vremena da se to ostvari. Na slici 2 prikazan je jednostavni konstitucijski dijagram Fe-Cr-Ni. Istaknute su točke koje tipične uspješne legure gotovo dijele na dvofazno polje za austenit i ferit. Također je očito da sastav austenita i ferita mora biti sasvim drugačiji. [1]

Ferit sadrži mnogo više kroma nego austenit; stoga je zbog doprinosa kroma, otpornost na koroziju mnogo veća od otpornosti na koroziju kod austenita [1].



Slika 2. Fe-Cr-Ni dijagram [4]

Dvofaznost čelika može izazvati teškoće pri zavarivanju zbog sklonosti ferita krhkosti i mogućnosti izlučivanja karbida po granicama zrna ferit/austenit.

Sve je šira primjena ovih čelika u industriji nafte i plina, papira, petrokemijskoj i kemijsko-procesnoj industriji, brodogradnji, za cisterne na vozilima i drugdje.

Svojstva austenitno-feritnih (dupleks) nehrđajućih čelika [1,3]:

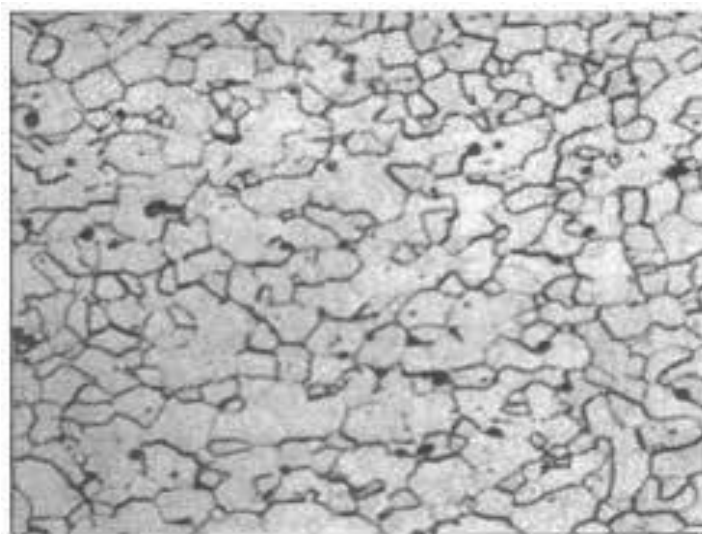
- povećana otpornost prema napetosnoj koroziji (poseban nedostatak austenitnih čelika) i utjecaju klorida
- postojanost prema interkristalnoj koroziji je viša što je viši sadržaj ferita
- bolja otpornost na opću i rupičastu koroziju u odnosu na austenitne nehrđajuće čelike
- čvrstoća je također veća u odnosu na čvrstoću austenitnih čelika
- teže se stvaraju karbidi Cr_{23}C_6 (krom se otapa u feritu, a ugljik u austenitu)
- intermetalna sigma-faza može nastati u austenitu i feritu
- primjena na povišenim temperaturama je moguća do maksimalno 250 - 350°C zbog pojave "krhkosti 475" koja se javlja u dupleks čelicima u feritnoj fazi (po istom principu kao i kod feritnih čelika)
- magnetični su
- temperatura primjene je između -50 i +350°C.

2.3. Feritni nehrđajući čelici

Feritni nehrđajući čelici su najjednostavniji i najjeftiniji nehrđajući čelici. U svom minimalnom obliku, oni sadrže oko 11% kroma koliko je i minimalno potrebno da bi bili "nehrđajući". Početkom 20. stoljeća nastao je danas često korišten čelik oznake AISI 430 (EN 1.4016), a postignute razine uklanjanja ugljika zahtijevale su 16% kroma za to. Bilo je potrebno toliko dodatnog kroma jer se tijekom žarenja, za razvoj potpuno feritne strukture, ugljik kombinira s kromom, što ga čini beskorisnim za borbu protiv korozije [1,2].

Otpornost na koroziju ferita usporava se zbog njihove nesposobnosti za korištenje dušika. Odsustvo nikla, koji karakterizira ove legure, nije problem s obzirom da nikal malo pridonosi otpornosti na koroziju. Stabiliziranje titanom u modernim legurama ima povoljan učinak, jer je titan snažan deoksidizator i desulfurizator, a ta oba procesa mogu uzrokovati lokalno narušavanje korozijske otpornosti. Pored toga, feritni materijali uglavnom ne podliježu pucanju uslijed napetosne korozije za razliku od austenitnih nehrđajućih čelika koji su upravo podložni toj vrsti oštećivanja, ali ipak postoji nekoliko izuzetaka. Glavna atraktivna prednost feritnih nehrđajućih čelika u odnosu na austenitne je njihova manja cijena [1].

Feritni čelici sadrže $< 0,1\%$ C i 13 do 17 % Cr i zbog toga zadržavaju feritnu mikrostrukturu (slika 4.) pri gotovo svim temperaturama pa se ne mogu zakaliti. Primjenjuju se u brušenom ili fino poliranom žarenom stanju [2]. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika prikazana je na slici 3.

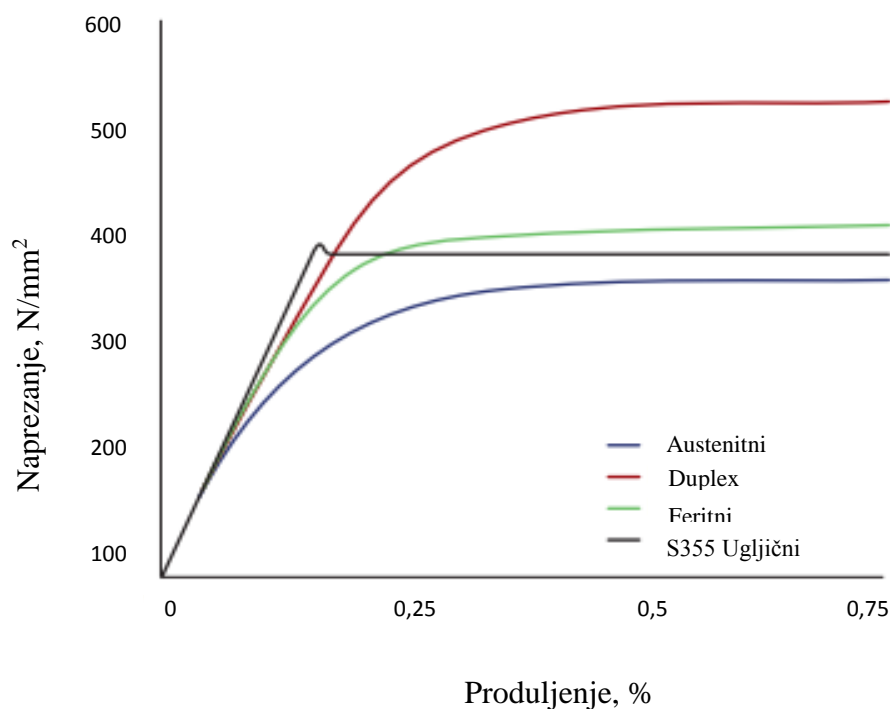


Slika 3. Mikrostruktura feritnog nehrđajućeg čelika [3]

Osnovna svojstva feritnih čelika jesu [2]:

- Relativno su mekani
- Magnetični su
- Relativno slabo zavarljivi zbog sklonosti pogrubljenju zrna grijanjem iznad 900 °C, te opasnosti od krhkosti “475“ pri duljem držanju pri 350 do 520 °C, kao i zbog mogućeg nastajanja krhke σ -faze (FeCr) pri dugom držanju od 520 do 850 °C
- Slabo su oblikovljivi deformiranjem
- Bolje obradljivi odvajanjem čestica od austenitnog čelika
- Postojani su prema oksidirajućim kiselinama (HNO_3) i neosjetljivi na plinove koji sadrže sumpor, za razliku od Cr-Ni austenitnih čelika
- Manje su postojani prema kloridnim otopinama (morska voda)
- Nisu osjetljivi na pojavu napetosne korozije čak i u kloridnim otopinama
- Umjereno su postojani na pojavu jamičastog oštećenja ako sadrže Mo, nisu otporni na rastaljene metale – Al, Sb i Pb, soli i reducirajuće medije
- Niže su cijene od ostalih nehrđajućih čelika
- Skloni su lomljivosti pri nižim temperaturama

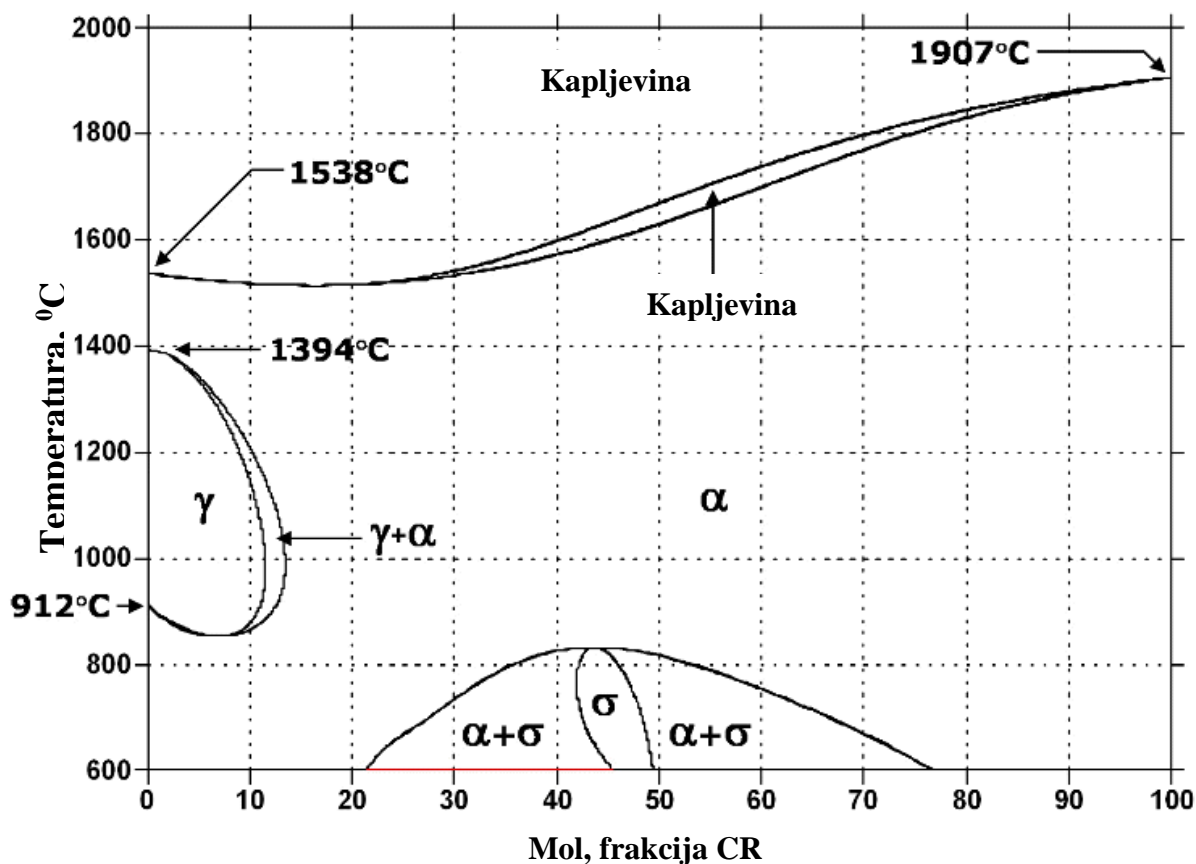
Fizikalna svojstva nehrđajućih čelika prikazana su na slici 4.



Slika 4. Krivulje napreznja nehrđajućih čelika [5]

Metalurgija feritnih čelika

Krom stabilizira feritnu strukturu na visokim temperaturama. Dakle, pri udjelima iznad 11% kroma, austenit ne postoji ni pri jednoj temperaturi u čistim legurama željezo - krom, kao što se vidi na slici 5.



Slika 5. Fe-Cr fazni dijagram [1]

Međutim, legure željeza i kroma bez ugljika nisu praktične, pa su rani metalurzi otkrili legure s razinom ugljika od 0,20%, što predstavlja razinu čistoće koja se može postići rafiniranjem u lučnim pećima. Ugljik je u osnovi netopljiv u feritu pri sobnoj temperaturi, a karbidi kroma i željeza formirat će se u onoj mjeri u kojoj je ugljik dostupan. Budući da se ugljik intersticira mnogo brže nego što krom može supstituirati, krom se izlučuje, posebno duž granica zrna, jer je tamo brzina difuzije veća. Ovo lokalno iscrpljuje krom, a legura postaje osjetljiva. To se može eliminirati dovoljno dugim homogenizacijskim žarenjem na dovoljno niskoj temperaturi da ugljik i dušik imaju vrlo malo topljivosti [1].

Ovo je standardno za obradu nestabiliziranog feritnog nehrđajućeg čelika, poput spomenutog čelika AISI 430 (EN 1.4016). Brzo hlađenje nestabiliziranih legura uzrokuje taloženje ugljika i dušika na granicama zrna. To snažno ukrućuje materijal i dovodi do senzibilizacije. To se naziva visokotemperaturna krhkost jer dolazi od stvaranja ugljika i dušika u otopini pri visokoj temperaturi, a zatim uzrokuje taloženje na štetan način [1].

Tekstura i anizotropija

Deformacija feritnih bcc materijala karakterizira ograničeni sustav klizanja, velika energija, greške u slaganju i rešetkasta anizotropija. Dakle, kada su feritni nehrđajući čelici deformirani, dislokacije se obično ne razdvajaju kao kod austenitnih čelika. Nedostatak uslijed dislokacija potiče klizanje ravnina u rešetci [1].

Kad se feritni nehrđajući čelik deformira, prevladava određeni kristalografski klizni sustav, tako da velike deformacije mehanički dovode različita zrna rotacijom u bliže kristalografsko poravnanje. Ova poželjna deformacija duž lakših ravnina klizanja rezultira makroskopski u ukupnim mehaničkim svojstvima koja se kreću prema smjeru u odnosu na prethodnu deformaciju. Stoga feritni nehrđajući čelici, poput čelika s niskim udjelom ugljika, imaju izraženu mehaničku anizotropiju. Hladno valjani i odžareni feritni nehrđajući čelici vrlo se dobro obrađuju dubokim vučenjem. Odupiru se stanjivanju. Kada se izduže, smanjuju se u smjeru širine, zadržavajući gotovo istu debljinu. Isti ovaj fenomen znači da se oni ne mogu stvoriti istežanjem jer obično naprezanje brzo rezultira lomom zbog otpornosti na deformacije u smjeru debljine. Ali, anizotropija ima izvanredne karakteristike, s tim da su feritni nehrđajući čelici s produženjima u ispitivanjima vlačnosti u rasponu od 30% gotovo jednaki austenitnim nehrđajućim čelicima sa preko 50% produženja [1].

Visokotemperaturna svojstva

Visokotemperaturna mehanička svojstva feritnih nehrđajućih čelika često su važna za njihovu uspješnu uporabu jer je njihova oksidacijska otpornost izvrsna i bolja od austenitnih, ali je njihova visokotemperaturna čvrstoća niža. To je dovelo do znatnog razvoja novih legura traženih svojstava pri visokim temperaturama, prvenstveno za automobilsku industriju. Istraživanjima se utvrdilo da se visokotemperaturna otpornost i otpornost na puzanje najbolje postižu stabilizacijom veličine zrna i unosom niobija u čvrstu otopinu. Dodavanjem čeliku stabilizirajućih elemenata poput titana i niobija stabiliziraju se karbidi, sprječavajući potom

stvaranje grubog M_6C , čiji rast smanjuje čvrstoću. Niobij je istodobno pogodan za jačanje čvrste otopine na visokim temperaturama [1].

Otpornost na koroziju i oksidaciju

Otpornost na koroziju ovisi o legirnom sastavu, a ne o strukturi, pa se feritni nehrđajući čelici ponašaju jednako kao i ostali nehrđajući čelici istog presudnog sadržaja pojedinih legirnih elemenata [1].

Glavni legirajući elementi koji pružaju otpornost na lokalnu koroziju, opću koroziju i koroziju u pukotinama su krom, molibden i dušik. Budući da je dušik u osnovi netopljiv u feritu, on ne može doprinijeti korozijskoj otpornosti feritnih nehrđajućih čelika kao što može kod austenitnih nehrđajućih čelika. Ostali legirajući elementi, poput bakra i nikla, u posebnim slučajevima mogu povećati otpornost na koroziju, ali oni su od sekundarnog značaja u usporedbi s kromom i molibdenom. Isto tako, i drugi elementi mogu imati negativan učinak [1].

Feritni nehrđajući čelici cijenjeni su zbog otpornosti na napetosnu koroziju. Čak i u okruženjima koja uzrokuju pitting. Feritni nehrđajući čelici ne podliježu nastanku pukotina uslijed napetosne korozije sve dok su legirni elementi poput nikla, bakra i kobalta sadržani ispod 0,5% u cjelini [1].

2.4. Martenzitni nehrđajući čelici

Najmanja kategorija nehrđajućih čelika po obimu primjene su martenzitni nehrđajući čelici. To je uglavnom zbog toga što su ove legure ograničene korozijske otpornosti zbog potrebe održavanja niskih razina legirnih elemenata za dobivanje martenzitne strukture. Usprkos tome, oni ispunjavaju važne zahtjeve kao snažna, tvrda i čvrsta legura prilično dobre korozijske otpornosti i kao snažna, stabilna, visokotemperaturna legura [1].

Korisne legure martenzitnog nehrđajućeg čelika sadrže otprilike 11 do 18% kroma i do 1,0% ugljika. Relativno male količine nikla, molibdena, volframa, vanadija i niobija dodaju se ponekad i za posebne svrhe [1].

Martenzit nastaje kada se čelik austenitne mikrostrukture ohladi na određenu temperaturu. Austenit može biti zasićen ugljikom ili dušikom, ali to nije potrebno za transformaciju.

Pokretačka snaga transformacije je jednostavno mnogo niža slobodna energija feritne faze nad austenitnom fazom, što se može pripisati velikom međusobnom odbojnosti između atoma željeza koji posjeduju nesparene vanjske elektrone s istim kvantnim brojem i magnetskom polarnošću. [1]

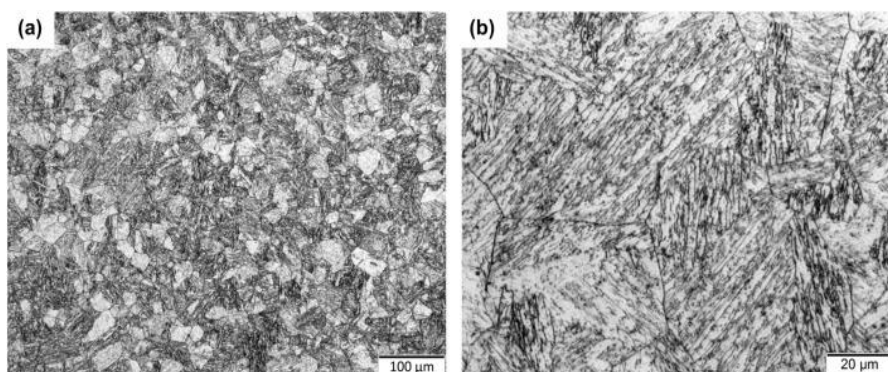
Mala toplinska vodljivost ovih čelika zahtjeva postepeno ugrijavanje na temperaturu austenitizacije i gašenje u ulju ili vakuumu (i zbog opasnosti od oksidacije). Što je viši % C i % Cr to će biti potrebna viša temperatura austenitizacije da se otopi što više ugljika u austenitu (zbog zakaljivosti) i što više kroma (zbog korozijske postojanosti) [3]. Na slici 6. prikazana je mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika.

Martenzitni nehrđajući čelici mogu se podijeliti u dvije podskupine [3]:

1. konstrukcijski (sadrže do $\approx 0,25$ % C, poboljšavaju se, korozijska postojanost) i
2. alatni čelici ($> 0,3$ % C, nakon kaljenja se nisko popuštaju, otpornosti na abrazijsko trošenje).

Svojstva martenzitnih nehrđajućih čelika su [1]:

- osjetljivost prema vodikovoj krhkosti posebno u sulfidnim okolišima
- imaju lošu otpornost na udarni lom kod sniženih temperatura
- u odnosu na feritne i austenitne nehrđajuće čelike imaju višu tvrdoću i čvrstoću te otpornost na trošenje
- mogu se kaliti, jer imaju transformaciju $\gamma \leftrightarrow \alpha$
- imaju poboljšanu granicu razvlačenja i otpor puzanju pri povišenim temperaturama
- obično se koriste u poboljšanom stanju.



Slika 6. Mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čelika [3]

Osnovna martenzitna legura s 12% Cr bila je osnova za daljnja poboljšanja legiranjem koja su učinjena za postizanje boljih performansi kod visokih temperatura, posebno za turbine.

Visoka uporaba martenzitnih nehrđajućih čelika je u priboru za jelo. Lovački noževi, sportski noževi i alati za rezanje u kulinarstvu visoko su cijenjeni proizvodi i sadrže neke od najsofisticiranijih martenzitnih nehrđajućih legura. Te se legure koriste kod potrebe za vrlo visokim razinama tvrdoće, tako da je čvrstoća vrlo važna i za samu žilavost [1].

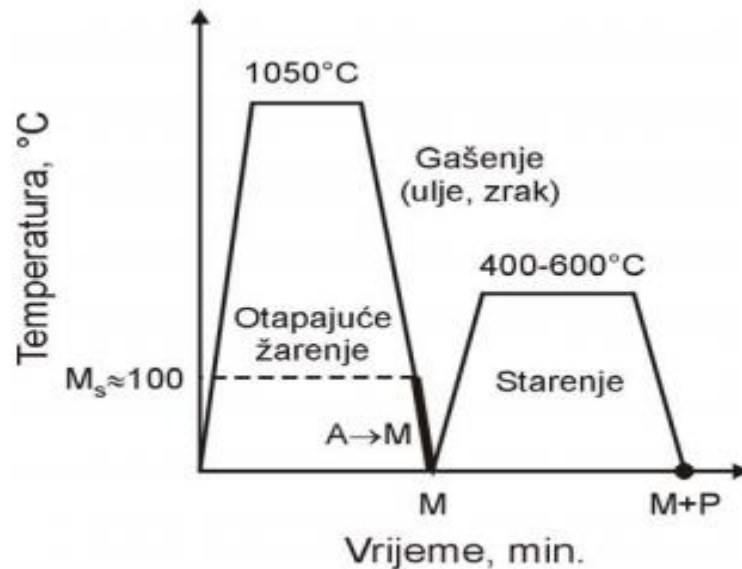
2.5. Precipitacijski očvrtnuti nehrđajući čelici

Razvojem korozijski postojanih precipitacijski očvrtnutih čelika (tzv. PH-čelici od eng. Precipitation Hardenable ili Precipitation Hardened) nastojalo se postići visoku granicu razvlačenja uz istovremeno zadržavanje visoke korozijske postojanosti. Pored niskog masenog udjela ugljika i visokog stupnja legiranosti visoko očvrtnuće postiže se precipitacijom intermetalnih spojeva. S obzirom na mikrostrukturu čelika razlikujemo [6]:

- a) martenzitne PH čelike,
- b) poluaustenitne PH-čelike,
- c) austenitne PH-čelike.

Martenzitni PH-čelici

Martenzitni PH-čelici pored niskog udjela ugljika ($\sim 0,05$ %) sadrže visoke udjele kroma (14 do 17 %) i nikla (4 do 6 %) uz eventualni dodatak bakra (~ 3 %) i niobija ($< 0,4$ %). Radi postizanja visoke granice razvlačenja i vlačne čvrstoće martenzitni PH-čelici se žare pri 1050 °C, gase u ulju ili na zraku te umjetno stare pri 400 do 600 °C, slika 7. Žarenjem homogenizirani austenit pretvara se pri gašenju u martenzit. Iako je $M_s \approx 100$ °C do sobne temperature transformira 90-95 % austenita u martenzit, a zaostali austenit (5 do 10 %) transformira tijekom starenja. Martenzitna mikrostruktura postiže se neposredno te je gašena mikrostruktura odmah spremna za umjetno starenje. To je vrlo važna činjenica budući da spojevi bakra precipitiraju samo u martenzitnoj osnovi [6].



Slika 7. Shematski prikaz dijagrama očvršćivanja martenzitnih PH-čelika [6]

A – austenit

M – martenzit

P – precipitati.

Poluaustenitni PH-čelici

Poluaustenitni PH-čelici imaju sličan kemijski sastav kao martenzitni (0,05 do 0,1 % C, 13 do 17 % Cr, 7 do 9 % Ni) uz dodatak molibdena, titana, aluminijsa, vanadijsa i dušika. U gašenom stanju posjeduju austenitno-feritnu mikrostrukturu koju karakterizira dobra obradljivost odvajanjem čestica. Nakon gašenja austenit se destabilizira i pretvara u martenzit na tri načina [6]:

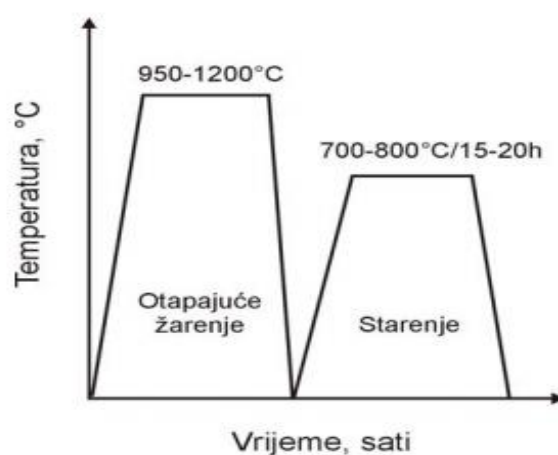
- hlađenjem s temperature žarenja (920 do 960 °C ili 720 do 760 °C) nastaje sekundarni martenzit
- hladnim oblikovanjem nastaje deformacijski martenzit
- “dubokim hlađenjem“.

Tako dobivena martenzitno-feritna mikrostruktura s malim udjelom zaostalog austenita podvrgava se starenju pri temperaturi 480 do 600 °C. Tijekom starenja najprije u feritu, a zatim u martenzitu precipitiraju slijedeće faze: Ni₃Al, Ni₃Ti, Fe₂Mo i VN [6].

Austenitni PH-čelici

Austenitni korozijski postojani PH-čelici su niskouglični ($\leq 0,10\%$ C) i visokolegirani s kromom (14 do 18 %) i niklom ($\geq 25\%$) uz dodatak još nekih legirajućih elemenata kao npr. molibdena (1 do 2,5 %), titana (do 2 %), aluminijska ($< 0,35\%$), bakra ($< 3\%$), niobija ($< 0,45\%$), fosfora ($< 0,25\%$). Kod ove skupine čelika izostaje svaka pretvorba austenit \rightarrow martenzit jer su M_s temperature toliko niske (blizu apsolutne nule) da ih se nikad ne postigne. Budući da nema transformacije austenit \rightarrow martenzit izostaje važan doprinos martenzita očvršćivanju. Stoga ova skupina PH-čelika ima najniže vrijednosti vlačne čvrstoće i granice razvlačenja. S obzirom na kemijski sastav austenitni PH-čelici su uobičajeni austenitni nehrđajući čelici kojima je utrostručen udio nikla te su mu dodani elementi za stvaranje precipitata (npr. Ti, Al, Cu, P). Visok udio nikla je nužan zbog toga što precipitiranjem nastali spojevi Ni_3Al i Ni_3Ti troše nikal, pa treba osigurati da metalna osnova ne osiromaši niklom [5].

Karakteristični ciklus toplinske obradbe austenitnih PH-čelika prikazan je slikom 8. Očvršćujuće faze kod ove skupine čelika su koherentna γ' -faza (Ni_3Al) koja se za vrijeme starenja vrlo brzo izlučuje i inkohherentna η -faza (Ni_3Ti) koja se izlučuje sporo, a djelomično i po granicama zrna. Sadržaj titana je ograničen na 2% jer Ni_3Ti jako očvršćuje ali dovodi do porasta krhkosti čelika. Pored γ' i η -faze može također doći do izlučivanja σ , χ te Lavesovih faza. U čelicima u kojima se nastoji uštedjeti skupi nikal dodatkom mangana mogu precipitirati i spojevi fosfora [6].



Slika 8. Shematski prikaz dijagrama toplinske obradbe austenitnih PH-čelika [6]

3. Primjena nehrđajućih čelika u autoindustriji

3.1. Povijest

Tijekom godina, čelik je bio i ostao ključni konstrukcijski materijal u automobilske industriji. Čelik se također pokazao razumnim u troškovima, duljem vijeku trajanja i varijabilnosti u razinama čvrstoće, istovremeno zadovoljavajući sve strože inženjerske potrebe. Čelik je također vrlo prilagodljiv korektivnim preradama. Štoviše, ovaj materijal ima izuzetnu raznovrsnost u smislu oblikovljivosti, a industrija je također brzo reagirala kako bi prepoznala promjene zbog zakonskih i ekoloških zahtjeva [7].

Neke od drugih prednosti čelika s obzirom na upotrebu u automobilske sektoru su lakoća oblikovanja, konzistentnost opskrbe, otpornost na koroziju uporabom premaza, lakoća spajanja, mogućnost recikliranja i dobra apsorpcija energije sudara [7].

Neki od nedostataka su da se čelik smatra teži od svojih konkurentnih materijala i vrlo lako korodira ako se ne koriste razne zaštitne prevlake tj. premazi. Tijekom vremena razvojem se došlo do značajnih pomaka u proizvodnji širokog asortimana čelika korištenjem različitih legiranih dodataka i tehnološkim unapređenjima tijekom same proizvodnje čelika [7].

Prvi automobil od nehrđajućeg čelika (slika 9.) proizveden je su kroz partnerstvo između proizvođača čelika tvrtke Allegheny Ludlum i tvrtke Ford Motor Company 1936. Allegheny Ludlum prišao je tvrtci Ford s tom idejom 1934. Željeli su izraditi automobil koji bi se mogao koristiti u marketinškim kampanjama za promociju primjene u to vrijeme novog materijala – nehrđajućeg čelika. Takav automobil širokim masama zorno bi prikazao mogućnost široke uporabe ovog „čudotvornog metala otpornog na koroziju“ [8].



Slika 9. Primjeri automobila izrađenih od nehrđajućeg čelika, Ford Motor Company [8]

Tvrtka Allegheny Ludlum postala je prvi veliki proizvođač nehrđajućeg čelika. Međutim, taj metal nije u njoj i izumljen. Za otkriće je 1913. zaslužan engleski metalurg Harry Brearly koji je radio na projektu poboljšanja oružja. Slučajno je otkrio da dodavanjem kroma čeliku s niskim udjelom ugljika postiže povećanu otpornost na nastanak korozivskih oštećenja, a kako su se one uobičajene zvale mrlje (engl. Stain) novi čelik dobio je ime Stainless Steel, tj. čelik bez mrlja (korozije) [7]. Internetska stranica tvrtke Allegheny Ludlum ima i danas web stranicu posvećenu povijesti njihovih automobila od nehrđajućeg čelika i na njoj piše: „Od šest automobila od nehrđajućeg čelika koji su se 1936. godine otkotrljali s Fordove proizvodne linije u Detroitu, četiri postoje i danas. Ovo je živi dokaz trajnosti nehrđajućeg čelika [7]. Sjajne karoserije izrađene od nehrđajućih čelika nadmašile su izgledom uobičajene automobilske konstrukcije izrađene od čelika. Tvrtke Allegheny Ludlum i Ford surađivali su na još dva nehrđajuća modela karoserije. Među njima su bila druga generacija Thunderbird (1960.) i četvrta generacija kabrioleta Lincoln Continental iz 1967. godine. Od 11 prvobitno izgrađenih automobila, devet se navodno i danas koristi [8].

Jedan od automobila koji su se proslavili na sceni bio je De Lorean DMC-12 (slika 10.) koji je svoju slavu stekao prikazivanjem u filmu “Povratak u budućnost“. Upravo je ovaj automobil napravljen od nehrđajućeg čelika. John De Lorean, kreator ovog automobila, imao je uspješnu automobilsku karijeru. Za Pontiacov odjel General Motorsa počeo je raditi 1956. Mnogi su ga smatrali pokretačkom pobudom Pontiacovog GTO-a. Prešao je na brand Chevrolet gdje je postao najmlađi direktor u povijesti tvrtke. 1973. napustio je General Motors kako bi pokrenuo vlastitu automobilsku tvrtku, te je upravo godinu dana kasnije izašao prvi prototip DMC 12 sa svojim nehrđajućim čeličnim pločama i vratima poput krila galeba čime je napravio snažan prvi dojam [8].



Slika 10. De Lorean DMC-12 [8]

Upotreba nehrđajućeg čelika u automobilima uglavnom je bila priča o dekorativnoj primjeni: navlake za naplatke i ukrase s manjom količinom koja se koristi za ventile i stezaljke za cijevi. No, kako su automobili postali tehnički sofisticiraniji, a kako trajnost i zahtjevi zaštite okoliša rastu, uloga nehrđajućeg materijala postaje sve funkcionalnija i manje ukrasna. Nehrđajuće legure u uobičajenoj automobilskoj upotrebi danas su uglavnom visoko razvijene za svoju specifičnu primjenu i predstavljaju neke od najzaslužnijih inženjerskih aplikacija u bilo kojoj primjeni nehrđajućeg čelika. Pravilnim odabirom materijala u pojedinim automobilskim sustavima moguće je čak i korištenje najjednostavnijih vrsta nehrđajućih čelika s najnižim sadržajem legurnih elemenata, a koje mogu adekvatno ispuniti tražene zahtjeve [8].

Budući da su inženjeri za proizvodnju automobila i čelika tako dobro surađivali, obje su strane imale veliku korist, kao i potrošači, i proizvođači automobila postali su veliki korisnici nehrđajućeg čelika. Ispušni sustavi predstavljaju danas najveće područje uporabe nehrđajućeg čelika u automobilskoj industriji, ali postoje i druge važne primjene koje se ne mogu zanemariti: ventili i brtve, stezaljke za cijevi, sigurnosni pojas i dijelovi zračnog jastuka, cijevi, i filteri [1].



Slika 11. Fordov model iz 1936. izrađen od nehrđajućeg čelika [9]

3.2. Motivacija za primjenu nehrđajućeg čelika u autoindustriji

Pokretači primjene nehrđajućeg čelika u automobilskom sektoru uključuju troškove, učinkovitost goriva, regulatorne zahtjeve, sigurnost, mogućnost recikliranja, laganu težinu, mogućnost oblikovanja i specifične zahtjeve tržišta [7].

Troškovi

Trošak je jedan od najvažnijih pokretačkih čimbenika za odabir materijala u automobilskom sektoru. Obično troškovi uključuju glavne komponente kao što su troškovi dizajna, troškovi sirovina, troškovi proizvodnje i troškovi ispitivanja proizvoda. Ostale ključne varijable uključuju vremena proizvodnog ciklusa, bolju strojnu obradivost, sposobnost da imaju tanje i varijabilnije dimenzije stijenki, bliže dimenzijske tolerancije, smanjen broj sklopova, lakše se proizvode do traženog oblika (čime se smanjuju troškovi završne obrade [7]).

Lagana konstrukcija

Smanjenje težine smatra se ključnim kriterijem za smanjenje potrošnje goriva i emisije stakleničkih plinova iz sektora prometa. Procijenjeno je da se na svakih 10 % mase vozila koja se eliminira iz ukupne mase vozila, potrošnja goriva poboljšava se za 7 % i ostvaruje se smanjenje emisije stakleničkih plinova od 5%. Svi proizvođači automobila zajedno sa svojim dobavljačima značajno ulažu u razvoj laganih materijala. Glavni izazov povezan s laganim materijalima je njihova visoka cijena. Prioritet se daje aktivnostima za smanjenje troškova kroz razvoj novih materijala, tehnologiju oblikovanja i proizvodne procese uz zadržavanje iste krutosti [7].

Sigurnost, otpornost na sudar

Postoje dva ključna sigurnosna koncepta koja treba razmotriti: otpornost na udarce i otpornost na prodiranje. Održivost sudara definira se kao sposobnost apsorpcije energije putem kontroliranih načina rada i mehanizama koji osiguravaju postupno smanjenje intenziteta opterećenja tijekom apsorpcije, dok se otpornost na prodiranje tiče ukupne apsorpcije bez dopuštanja prodiranja. Čelik se smatra jednim od najboljih materijala koji upija energiju. Apsorpcijska energija izračunava se na temelju površine pokrivena krivuljama naprezanja-deformacije. Čelik visoke čvrstoće osigurava bolje performanse kod sudara zbog veće brzine očvršćavanja i visokog naprezanja. To će rezultirati ujednačenijom raspodjeli naprezanja u čeličnom materijalu u slučaju sudara. Neki od važnih aspekata koji se razmatraju pri

projektiranju za bolju otpornost na sudar uključuju geometrijske i dimenzionalne aspekte, deformacije materijala, progresivno ponašanje u slučaju sudara u smislu krutosti, iskorištenja, deformacije, rastezanja i naprezanja pri lomu vozila [7].

Recikliranje i razmatranje životnog vijeka vozila

Bilo je ključnih trendova u razvoju ekološki prihvatljivih vozila s naglaskom na očuvanje resursa, smanjenje emisije CO₂ i potrošnje goriva tijekom životnog vijeka vozila te naknadno poboljšano recikliranje i uporaba materijala na kraju vijeka trajanja vozila. Kako bi se postigla veća iskoristivost i mogućnost recikliranja vozila na kraju svog životnog vijeka, već postoje propisi u EU, Japanu, Južnoj Koreji itd. Indija je također iznijela nacрте standarda na istom. Direktiva o vozilima s kraćim vijekom trajanja (ELV) ima za cilj smanjiti količinu otpada proizvedenog iz vozila kada se odlažu. Također postavlja više ciljeve za ponovnu uporabu, recikliranje i uporabu te ograničava uporabu opasnih tvari u novim vozilima i zamjenskim dijelovima vozila [7].

3.3. Vrste čelika u autoindustriji

Automobilski čelici mogu se klasificirati na nekoliko različitih načina. Uobičajene oznake uključuju čelik male čvrstoće, konvencionalni HSS (ugljik-mangan, čelik koji se može očvrstnuti i niskolegirani čelici visoke čvrstoće) i novi napredni čelik visoke čvrstoće (AHSS) (dvofazna struktura izazvana transformacijom, plastičnost, feritno-bainitna, složena faza i martenzitni čelici). Ostale vrste čelika uključuju vruće oblikovane, naknadno oblikovane toplinski obrađene čelike i čelike dizajnirane za jedinstvene primjene. Glavna razlika između konvencionalnog HSS i AHSS je njihova mikrostruktura. Konvencionalni HSS su jednofazni feritni čelici srodni C-Mn čelicima. AHSS su prvenstveno čelici s mikrostrukturom koja sadrži drugu fazu osim ferita, perlita ili cementita - na primjer martenzit, bainit, austenit i / ili zadržani austenit u količinama dovoljnim za stvaranje jedinstvenih mehaničkih svojstava. Konvencionalni čelik velike čvrstoće proizvodi se dodavanjem legirajućih elemenata poput Nb, Ti, V i / ili P u čelik s niskim udjelom ugljika ili IF (međuprostorni) čelik [7].

Konvencionalni čelični lim niske i visoke čvrstoće

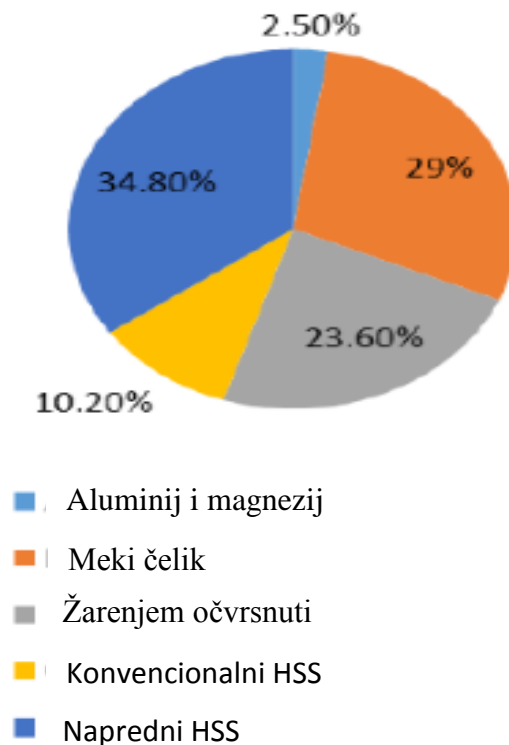
Hladno valjani limovi čelika debljine od 0,5 do 1,5 mm uglavnom se koriste za konstrukciju. Ranije su bili poželjni mekani nelegirani materijali, jer nude visoki stupanj oblikovanja. Osim dobrog oblikovanja i rastezljivosti, prikladnost za zavarivanje, spajanje i bojenje važni su kriteriji obrade. Ovim zahtjevima udovoljavaju i tanki limovi veće čvrstoće (s minimalnom

točkom popuštanja od > 180 MPa . Trenutno postoji tendencija prema dvofaznim (DP) čelicima, djelomično martenzitnim i transformacijskim (TRIP) čelicima ili višefaznim (MP) čelicima . Osnovni problem povećanja čvrstoće je prirodni pad sposobnosti oblikovanja što dovodi do razvoja čelika nove generacije poznatog kao višefazni (MP čelici). Čvrstoća se temelji na strukturalnom otvrdnjavanju. [7].

Najčešće se koriste [7]:

- Meki čelik: Meki čelik ima feritnu mikrostrukturu. Dosta često korišten u automobilske industriji.
- Bezintersticijski (Interstitial-Free, IF) čelici (niske i velike čvrstoće): IF čelik razvijen je postizanjem ultra niskih razina ugljika s ciljem veće faze stvrdnjavanja (n-vrijednosti). Ti čelici imaju veću rastezljivost od mekih čelika.
- Žarenjem očvrstnuti čelici (Bake Hardenable, BH): BH čelici imaju osnovnu feritnu mikrostrukturu. Jedinstvena značajka ovih čelika je kemijski sastav i obrada namijenjena održavanju ugljika u otopini tijekom izrade čelika, a zatim dopuštaju ugljiku da izađe iz otopine tijekom toplinske obrade ili nakon nekoliko tjedana na sobnoj temperaturi što rezultira povećanjem čvrstoće komponente te povećanje otpornosti na udubljenje bez smanjenja mogućnosti oblikovanja.
- Niskolegirani čelici visoke čvrstoće (HSLA): HSLA čelik povećava čvrstoću prvenstveno mikrolegirajućim elementima koji doprinose finom taloženju karbida, supstitucijskom i intersticijskom jačanju i pročišćavanju veličine zrna. HSLA čelici koriste se u komponentama za primjenu povećanog opterećenja.
- Mikrolegirani čelik: Mala količina, tj. 0,01 % titana, vanadija i niobija koji su dodani leguri, rezultira povećanjem granice vlačnog razvlačenja na $260\text{--}540\text{ N/mm}^2$ i vlačnom čvrstoćom od $350\text{--}620$ Mpa. Otvrdnjavanje fino raspodijeljenih ugljičnih nitrida dovodi do povećanja čvrstoće i svojstava vučenja te veće čvrstoće konvencionalnog mikrolegiranog čelika.
- Izotropni čelik: Ovi čelici imaju jednosmjerne karakteristike difuzije što dovodi do boljeg svojstva dubokog vučenja i istodobno povećanja njihove čvrstoće. I ovi čelici pokazuju učinak stvrdnjavanja nakon obrade.

Slikom 12 prikazani su trendovi primjene metalnih materijala u izradi vozila.



Slika 12. Trendovi metalnih materijala lakih vozila u Sjevernoj Americi [7]

AHS čelici

Napredni čelici visoke čvrstoće već su spomenuti ranije, a prvenstveno se razlikuju na temelju njihovih mikrostrukturnih značajki. Nude izvanredan odnos snage i duktilnosti. Ove čelike čine slijedeće vrste [7]:

- Dvofazni čelici: DP čelici sastoje se od feritne matrice koja sadrži tvrdi martenzitnu fazu u obliku otoka. Proizvodi se kontroliranim hlađenjem iz austenitne faze (u vruće valjanim proizvodima) ili iz dvofazne feritne i austenitne faze (za kontinuirano sužene hladno valjane i vruće oblikovane proizvode) kako bi se dio austenita pretvorio u ferit prije nego što se brzim hlađenjem transformira preostali austenit u martenzit. Ovaj se čelik koristi u vanjskim, krovnim, i stražnjim dijelovima kabine, podnoj ploči, poklopcu, blatobranima, unutarnjoj strani karoserije, stražnjim nosačima, stražnjim udarnim ojačanjima, krovnim dijelovima, itd..
- Višefazni (MP) čelik ili složeni fazni (CP) čelici: višefazni čelici, koji se još nazivaju i složeni fazni čelici, osiguravaju višu razinu čvrstoće na istezanje pri istim usporedivim

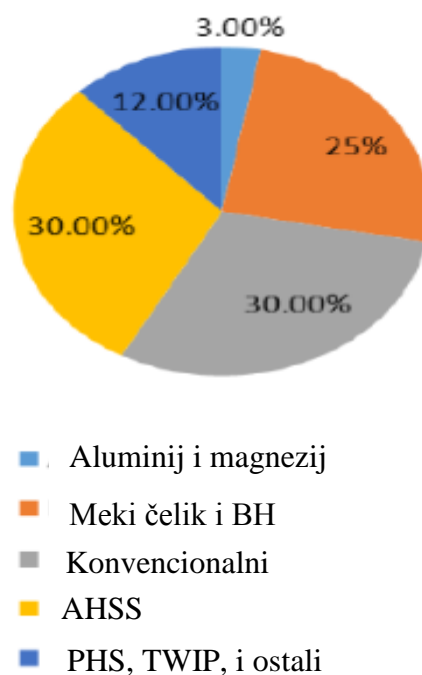
razinama vlačne čvrstoće dvofaznih čelika. Mikrostruktura CP čelika sadrži male količine martenzita, zadržanog austenita i perlita unutar feritne / bainitne matrice. Ekstremno rafiniranje zrna nastaje usporavanjem rekristalizacije ili taloženjem mikrolegirajućih elemenata poput Ti ili Nb.

- TRIP čelici: TRIP čelici poznati su kao zbog efekta plastičnosti izazvanog transformacijom, imaju visoku čvrstoću, dobro izduženje, visoku apsorpciju energije i veliko očvršćavanje. TRIP čelik prikazuje visoku n-vrijednost koeficijenta jačanja do granice ujednačenog produženja. Mikrostruktura TRIP čelika zadržava austenit smješten u primarnoj matrici ferita s nekom količinom martenzita i bainita. TRIP čelici koriste veće količine ugljika od DP čelika kako bi dobili dovoljan sadržaj ugljika za stabiliziranje zadržane austenitne faze na nižu temperaturu okoline. Veći sadržaj silicija i / ili aluminijske ubrzava stvaranje ferita / bainita. Silicij i aluminij koriste se za izbjegavanje taloženja karbida u regiji bainita. Ovaj se čelik koristi za nosače okvira, ojačanja, bočno ojačanje, kutiju za sudar, ploču za armaturu, dijelove krova, gornji dio B-stupa, postolje motora, itd.
- Martenzitni čelici: MS čelike karakterizira martenzitna matrica koja sadrži male količine ferita i / ili bainita koji pokazuju visoku razinu vlačne čvrstoće do 1700 MPa. MS čelici proizvode se iz austenitne faze brzim gašenjem kako bi se veći dio austenita pretvorio u martenzit. Korištenjem gašenja vodom u liniji kontinuiranog žarenja mogu se proizvesti čelici sa 100% martenzitom. Ova se struktura također može razviti toplinskom obradom nakon formiranja. MS čelici često su podvrgnuti naknadnom kaljenju kako bi se poboljšala duktilnost, a mogu pružiti odgovarajuću formabilnost čak i pri ekstremno velikim čvrstoćama.
- TWIP čelik nudi izuzetno visoku čvrstoću (> 1000 MPa) i izuzetno visoku rastezljivost. Razvijen je dodavanjem visokog udjela mangana (17-24%) zbog čega čelik ima potpuno austenitnu mikrostrukturu na sobnoj temperaturi. Twinning postupak kojim se dobijaju ovi čelici uzrokuje visoku vrijednost trenutne brzine stvrdnjavanja (n vrijednost), jer mikrostruktura postaje sve finija i finija. Koristi se u A-Stupu, prednjim bočnim dijelovima, kotaču, prednjim i stražnjim gredama odbojnika, B-stupu, obruču kotača, podnom poprečnom nosaču, itd..
- Vruće formirani čelik (HF): Vruće formirani čelici već se dugo koriste. Tipična minimalna temperatura od 850 ° C mora se održavati tijekom postupka oblikovanja (austenitizacija), a

zatim brzina hlađenja veća od 50 °C/s kako bi se osiguralo postizanje željenih mehaničkih svojstava. Ovaj čelik koristi se u A-stupu, B-stupu, poprečnoj gredi.

- Čelik mangan-bor: čelik mangan-bor koristi se u složenim geometrijama sa visokim zahtjevima čvrstoće. Za vruće oblikovanje i otvrdnjavanje, čelici mangan-bor nude najveću čvrstoću, do 1650 N/mm² u otvrdnutim uvjetima. Visoka čvrstoća postiže se zagrijavanjem čelika do temperature austenitizacije, a zatim kontroliranog hlađenja što rezultira martenzitnom strukturom.

Slikom 13 prikazani su trenovi primjene metalnih materijala za izradu vozila u Europi.



Slika 13. Trendovi metalnih materijala lakih vozila u Europi [7]

Osim ovih raznih vrsta čelika, važno je istaknuti da se svi oni od korozije štite nekom od tehnologija nanošenja zaštitnih prevlaka, a među najraširenije postupke spada postupak elektroprevlačenja odnosno postupak kataforeze.

3.4. Elektroprevlačenje (kataforeza)

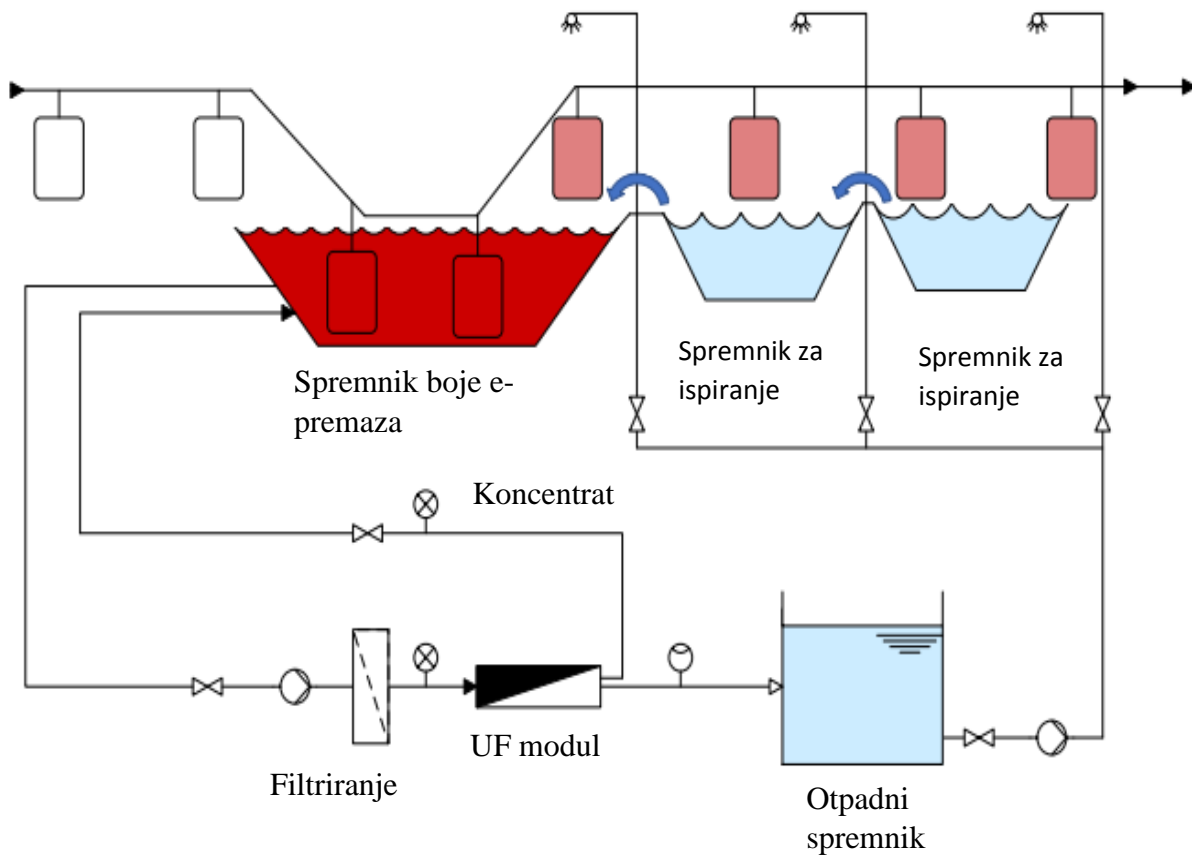
Elektroforetsko taloženje (poznato i kao elektropremazivanje ili e-prevlaka) je proces kojim se električno nabijene čestice talože iz vodene otopine na vodljivi (metalni) dio ili sastavljeni proizvod. Tijekom procesa elektro premaza boja se nanosi na metalni dio u određenoj debljini filma, što se regulira količinom primijenjenog napona. Čvrsti dijelovi elektropremaza u početku se talože u područjima koja su najbliža protuelektrodi i, kako ta područja postaju električno izolirana, prevlaka je prisiljena prodrijeti i u više udubljena područja kako bi se osigurao cjelovit i ujednačen sloj [10].

Zbog svoje sposobnosti premazivanja i najsloženijih dijelova i sastavljenih proizvoda s posebnim zahtjevima za performanse, elektroprevlačenje se koristi u cijeloj industriji za zaštitu različitih proizvoda, uključujući: poljoprivrednu opremu, različite uređaje, automobile, automobilske dijelove, brodske komponente, transformatore, metalni uredski namještaj, opremu za vrt i namještaj, zatvarače, uređaje za uređivanje, učvršćenja i još mnogo toga. Budući da se elektroprevlačenjem nanijeti premaz može koristiti kao temeljni premaz, završni premaz ili oboje, svestranost je gotovo beskrajna. Elektroprevlačenje nudi brojne prednosti, uključujući: smanjenje troškova, povećanu produktivnost i ekološke prednosti [10].

Proces elektroprevlačenja

Elektrolakirna boja (ili elektro-boja) je koloidna disperzija pigmenta i veziva u vodi. Deionizirana voda glavna je komponenta kupke, koja čini 80-90% kupke. Proizvodi od elektro premaza nazivaju se anodni ili katodni, što ukazuje na mjesto stvaranja prevlake. Elektrodepozicija započinje elektrolizom vode. Rezultat je povećanje koncentracije vodikovih (H^+) i hidroksidnih (OH^-) iona što mijenja pH vrijednost na elektrodama. Time se neutraliziraju koloidno disperzirane čestice boje topive u vodi, koje se zatim koaguliraju i talože kao čestice netopljive u vodi na površini elektrode ili supstrata (slika 1). Sloj boje se čvrsto veže i izolira elektrodu. Ova izolacija uzrokuje zaustavljanje elektrolize vode i taloženje više čestica, što zaustavlja postupak prevlačenja [10].

materijali – ostatak koji se šalje se u sustav za ultrafiltraciju gdje se permeat koristi za ispiranje, a odbačene, neprikladni kruti dijelovi boje vraćaju se u kupelj s bojom (slika 14). Ovaj zatvoreni krug osigurava stvaranje minimalne količine otpadne vode i može povećati učinkovitost postupka e-premaza na više od 95% [10].



Slika 15. Dijagram tipičnog sustava e-prevlačenja [10]

Ultrafiltracijski sustav koristi se i za kontrolu parametara same kupke. UF sustav trebao bi proizvesti dovoljno propusnog protoka da zadovolji količinsku potražnju [10].

3.5. Primjena nehrđajućih čelika u autoindustriji

Potreba za smanjenjem potrošnje goriva i sigurnošću sudara u automobilima nedavno je postavila interese o uporabi nehrđajućih čelika visoke čvrstoće u automobilskim konstrukcijskim dijelovima. Značajne uštede na težini i / ili poboljšane performanse vozila u slučaju sudara vozila su očekivane zbog primjene raznih vrsta ojačanih austenitnih čelika primjenjivih za konstrukciju šasije, spremnike goriva ili dijelove koji apsorbiraju udarce [11].

Komponente povezane sa sigurnošću sudara u automobilskim vozilima trebaju prenositi ili apsorbirati energiju. Sposobnost apsorbiranja energije određene komponente ovisi o kombinaciji geometrije, svojstava materijala i uvjeta opterećenja [11].

Prosječni putnički automobil koristi oko 15 do 22 kilograma nehrđajućeg čelika. Uglavnom se nalazi u ispušnom sustavu, ali se nehrđajući čelik također pojavljuje u raznim drugim manjim dijelovima. Nehrđajući čelik koristi se u vlakovima za velike udaljenosti te u prigradskim vlakovima od 1930-ih. Danas su američki brzi vlakovi ili švedski X2000 upečatljivi primjeri primjene nehrđajućeg čelika u željezničkom prometu. Karoserije autobusa također se sve više izrađuju od nehrđajućih čelika [12].

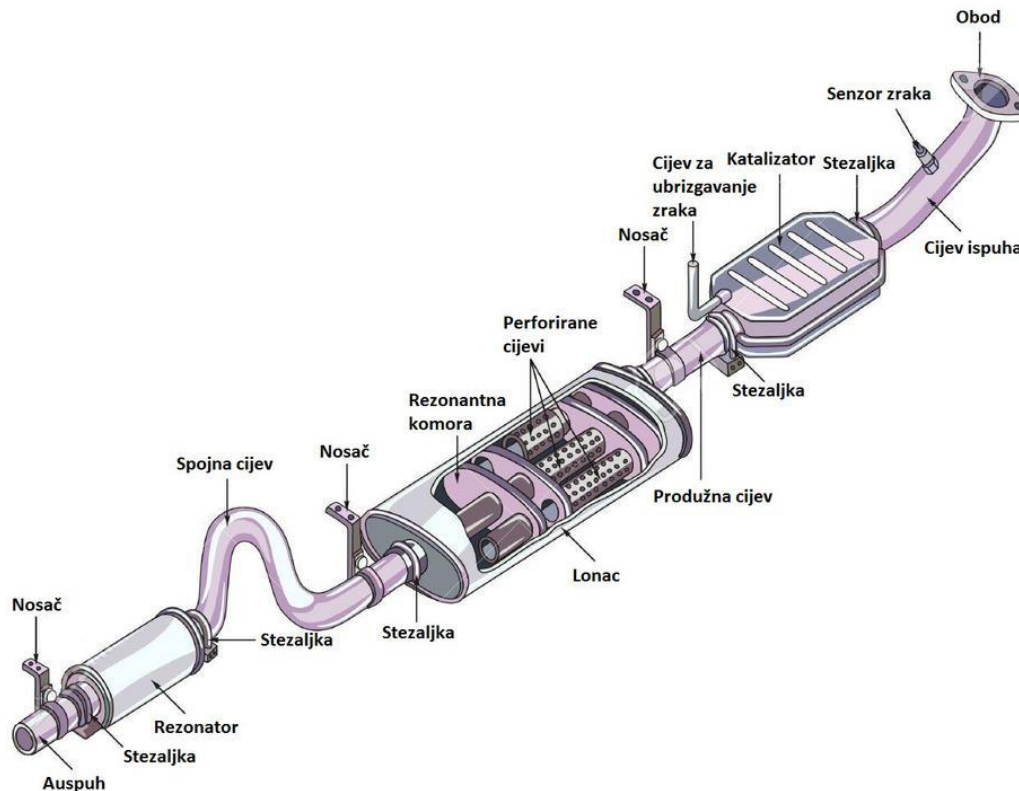
Ispušni sustavi

Zakoni koji su u SAD-u doneseni 1970-ih propisali su standarde automobilske emisije koje se mogu ispuniti samo katalizatorima. Jedini praktični materijali koji su mogli izdržati temperature vrućeg kraja ispušnog sustava pomoću katalitičkog pretvarača bili su nehrđajući čelici te je razvijen cijeli niz različitih feritnih legura koje su sofisticirano razvijane kako bi udovoljile sve većim zahtjevima za korozijskom otpornošću, oksidacijskom otpornošću, puzanjem, otpornošću na toplinski zamor i zahtjevima vezanim uz oblikovanje. Ubrzo su cijeli ispušni sustavi napravljeni od nehrđajućeg materijala, a kako bi oni često trajali cijeli eksploatacijski vijek vozila, gotovo cijelu industriju zamjene prigušivača postala je nepotrebna [1, 13].

Ispušni sustav obično se sastoji od razdjelnika za prikupljanje ispušnih plinova, katalitičkog pretvarača za smanjenje emisije NO_x i CO i prigušivača, a svaki od njih spojen je cjevovodima. Svaka komponenta sustava ima različite zahtjeve za oblikovanje, otpornost na oksidaciju, otpornost na vanjsku koroziju, otpornost na unutarnju koroziju i mehanička svojstva. Na samom početku valja napomenuti da su feritni nehrđajući čelici, za razliku od austenitnih, optimalni za otpornost na oksidaciju, posebno cikličku oksidaciju. Razlog je taj što se toplinska ekspanzija feritnog nehrđajućeg čelika više podudara s onom od oksidnih slojeva koji nastaju nego li je to

slučaj kod austenitnih nehrđajućih čelika, a to sprječava lomljenje i propadanje nastalih oksidnih slojeva. Čelici u ispušnim sustavima ne samo da su gotovo isključivo feritni, već su stabilizirani i titanom ili niobijem. Time se sprječava preosjetljivost i povisuje korozijska otpornost. Stabilizacija titanom uvelike poboljšava otpornost na koroziju uklanjajući ne samo ugljik i dušik, već i kisik i sumpor iz otopine. Niobium se koristi za dodatno stabiliziranje i borbu protiv puzanja. Te su legure u osnovi bez uključaka i imaju izvrsnu mogućnost oblikovanja, što i zahtijeva dizajn komponenti ispušnih sustava. Njihova se oblikovljivost dodatno poboljšava, kad je to potrebno, malim dodavanjem mangana, nikala i bakara. Za optimizaciju teksture i veličine zrna koristi se i posebna termomehanička obrada [1,13].

Pooštravanje propisa o ispušnim plinovima i smanjenje potrošnje goriva smanjenjem mase vozila smatra se danas gotovo pa socijalnim zahtjevom. Proizvođači automobila zahtijevaju materijale koji imaju sve bolje i bolje sustave za zaštitu od korozije i topline. U skladu s tim, materijali za komponente ispušnog sustava (slika 16.) promijenili su se iz uobičajenih lijevanih metala i aluminijskih limova te ugljičnog čelika u nehrđajući čelik, a dodatno se također od nehrđajućih čelika opće namjene kakvi su ranije korišteni, danas razvijaju i primjenjuju različiti specijalni nehrđajući čelici [13].



Slika 16. Komponente ispušnog sustava automobila [13]

Sustavi obloge, brtvila i ovjesa

Korištenje feritnih čelika za unutarnju i vanjsku ukrasnu oblogu je dobro utvrđeno područje primjene u autoindustriji. Lako su oblikovljivi, a specifične vrste koje sadrže molibden i niobij imaju i visoku otpornost na koroziju i još su lakše oblikovljive [12].

Nehrđajući čelik se sve više koristi u dijelovima kao što su stezaljke za crijeva, brtve za glavu, kućišta pumpi, toplinski oklopi, dijelovi brisača vjetrobranskog stakla, u sustavima zračnih jastuka i sigurnosnim pojasi, a razlog tome je otpornost na koroziju i laka mogućnosti obrade kao i prihvatljiva mehanička svojstva [12].

U prošlosti su brtve za glavu cilindra bile izrađene od "sendviča" od azbesta i čeličnih limova. Danas, uz potpunu zabranu azbesta i veće tlakove i temperature suvremenih motora, potreban je i novi dizajn. Jedno od takvih konstrukcijskih rješenja, a koje ima izvrsnu otpornost na toplinu i koroziju koristi 3-5 slojeva tanke gumene obloge i očvrsnute ploče od nehrđajućeg čelika, svaki debljine 0,25 mm ili čak i manje [12].

Spremnici goriva

Proizvođači nehrđajućih čelika se također nadaju primjeni u spremnicima goriva kao glavnom novom potencijalnom tržištu. Sa strožim zakonodavstvom u području zaštite okoliša postojeći materijali za spremnike imaju poteškoće u ispunjavanju zakona o emisijama [12].

Spremnik od nehrđajućeg (slika 17.) čelika niti curi, niti upija pare. Ne zahtijeva zaštitni premaz, čime se smanjuje emisija štetnih čestica koja nastaje tijekom zaštite konvencionalnih spremnika, a mogu se u potpunosti reciklirati. Nove tehnike hidroformiranja olakšavaju njegovo oblikovanje u složene oblike te za uske prostore šasije [12].



Slika 17. Spremnik goriva od nehrđajućeg čelika [14]

Karoserije autobusa

Nehrđajući čelik već je široko prihvaćen za uporabu u konstrukcijskim okvirima i karoserijskim oblogama autobusa. Korišteni čelici kreću se od niskokvalitetnog (ali vrlo djelotvornog) nehrđajućeg feritnog čelika pa do austenitnog čelika AISI 304 (1.4301). Ovo tržište, posebno je dobro uspostavljeno u Italiji i, na primjer, Južnoj Africi, te se brzo širi. Na primjer, u Europi se proizvođači usmjeravaju ka punoj upotrebi nehrđajućeg čelika u autobusima. Volvo i drugi europski proizvođači nude nekoliko modela u kojima se koristi nehrđajući čelik. I neki su američki proizvođači prešli u potpunosti na nehrđajuće čelike. Indijski proizvođači trenutno također rade na njegovom korištenju, posebno za izradu šasija. Trošak životnog ciklusa značajno je smanjen zahvaljujući svojstvima materijala za jednostavno održavanje i otpornosti na koroziju. Ovaj posljednji faktor važan je za operatere koji se nalaze u vlažnim okruženjima ili područjima gdje su ceste zasoljene. U situacijama sudara, odsustvo korozije na strukturi vozila znači nepostojanje slabih točaka. Čvrsta mehanička svojstva ovog materijala osiguravaju optimalnu zaštitu putnika. Ostale relevantne prednosti uključuju jednostavnu obradivost, povećanu nosivost putnika, uštedu na težini [12].

Zasluga za uvođenje nehrđajućeg čelika u američke prostore u velikoj mjeri pripada Harryju Zoltoku, osnivaču tvrtke MCI. Potaknut gradnjom autobusa koji bi mogao preživjeti kanadske zime i lošije ceste, Zoltok je razvio kombinaciju konstrukcije s platformom i nehrđajućim čelikom. Takva konstrukcija se nesumnjivo kvalificira kao trajniji tip autobusa (slika 16). Ovo objašnjava mnogo razloga zašto tvrtka MCI imao zavidnu reputaciju trajnosti i dalje uživa značajan tržišni udio [15].



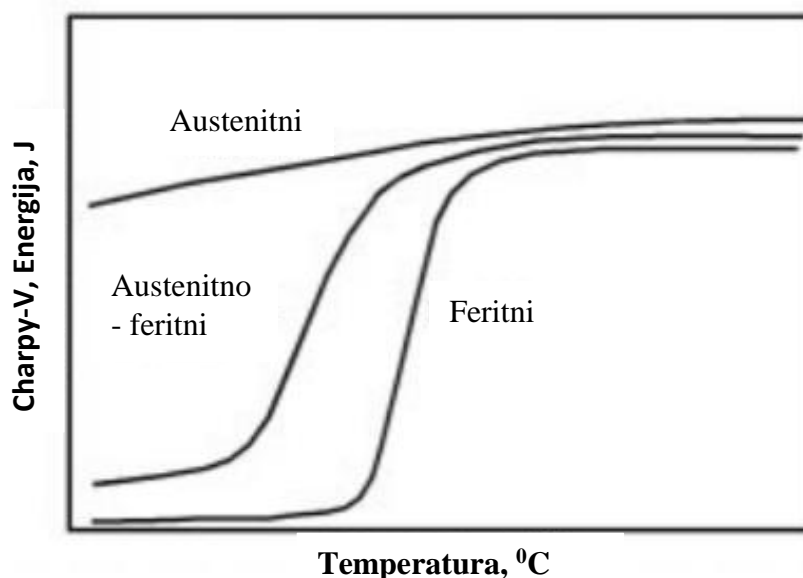
Slika 18. Karoserija MCI autobusa od nehrđajućeg čelika [15]

3.6. Primjena feritnih nehrđajućih čelika za karoserije autobusa

Izbor materijala za autobusne konstrukcije (karoserije) je složen optimizacijski problem između mehaničkih i korozivskih svojstava potrebnih za rad vozila i proizvodnje, kao i njihove cijene. Prijevozno poslovanje danas zahtijeva duži vijek trajanja i pouzdanu uslugu bez prekida. Za to su potrebne pouzdanije konstrukcije koje su izrađene od čvršćih materijala, otpornih na koroziju, umor i udarce, koristeći pouzdane metode spajanja. U isto vrijeme, proizvodnja i operativni troškovi autobusa moraju biti optimizirani. Ograničena otpornost na koroziju je jedan od glavnih čimbenika koji djeluje na operativne troškove [16].

Brzina korozije značajno se smanjuje dodavanjem 12% ili više kroma u čelik. Dvanaest posto je sadržaj kroma u "nisko legiranim" feritnim nehrđajućim čelicima. Povećanjem sadržaja kroma do 16 do 18%, brzina korozije se još uvijek može značajno smanjiti. Taj sadržaj kroma je tipičan za najčešće korišteni austenitni EN 1.4301 (AISI 304, 18Cr-10Ni) i feritni EN 1.4016 (AISI 430, 17Cr) nehrđajući čelik [16].

Mehanička svojstva materijala vozila su važan čimbenik pri odabiru materijala za primjenu u autobusu. Vrijednosti čvrstoće i žilavosti nehrđajućih čelika dovoljne su za većinu primjena. S gledišta udarne žilavosti, austenitni i feritni nehrđajući čelici ponašaju se razmjerno u udarnom opterećenju (slika 19).



Slika 19. Ponašanje udarnih žilavosti nehrđajućih čelika [16]

Feritni nehrđajući čelici tradicionalno imaju nisku žilavost na niskim temperaturama. Temperatura na kojoj pada žilavost naziva se prijelazna temperatura iz duktilnog u krhko - “ductile-to-brittle transition temperature” (DBTT). Porast feritnih zrna ili formiranje zrnatosti uzrokovani toplinskim ciklusom zavarivanja, povećavaju krhkost feritnih nehrđajućih čelika. Nasuprot tome, udarna žilavost austenitnih nehrđajućih čelika ostaje vrlo visoka i na niskim temperaturama i ne ovisi, na primjer, o veličini zrna čelika [16].

Postoji veliki izbor vrsta nehrđajućeg čelika s različitim stupnjem otpornosti na koroziju. Austenitni čelici 18Cr-10Ni i 17 Cr-7Ni imaju izvrsnu otpornost na koroziju i žilavost. Vrijednosti čvrstoće tradicionalnih austenitnih i feritnih nehrđajućih čelika u žarenim uvjetima su prilično niske ($R_{p0,2}$ / 205 MPa). Za feritno-martenzitni čelik EN 1.4003 vrijednosti čvrstoće su, međutim, znatno veće, obično najmanje 320 MPa. Razina čvrstoće austenitnih nehrđajućih čelika može se povećati legiranjem s dušikom (EN 1.4311, AISI 304LN). Austenitni nehrđajući čelici također se mogu koristiti u hladno obrađenim uvjetima, što značajno povećava njihovu čvrstoću i čini ih konkurentnijim [16]. Na slici 20. prikazana je karoserija autobusa od nehrđajućeg čelika prije stavljanja oplata.



Slika 20. Karoserija autobusa od nehrđajućeg čelika [12]

Prednost primjene feritnog nehrđajućeg čelika kod karoserija autobusa

Glavne prednosti feritnog nehrđajućeg čelika u primjeni za karoserije autobusa su [17]:

- Troškovi životnog ciklusa značajno se smanjuju zbog lakoće održavanja materijala i otpornosti na koroziju. Ovaj čimbenik važan je za autobuse koji se nalaze u vlažnim sredinama ili na područjima poput mora gdje se nalazi povišena količina slane atmosfere
- U situacijama sudara, odsustvo korozije strukture autobusa znači odsustvo slabih točaka. To i čvrsta mehanička svojstva materijala osiguravaju optimalnu zaštitu putnika.
- Druge relevantne prednosti uključuju jednostavnost proizvodnje
- Povećanu putničku sposobnost
- Uštedu mase
- Samopasivirajuće ponašanje nehrđajućeg čelika kada se oštete
- Mogućnost površinskog ukrašavanja.

3.7. Korozijska ispitivanja

Pouzdanu proučavanje brzine i tijeka procesa korozije nije moguće niti u najjednostavnijim slučajevima samo na temelju teorije. Stoga su potrebna eksperimentalna ispitivanja koja prema mjestu izvođenja mogu biti [18]:

- laboratorijska
- terenska
- eksploatacijska.

Metode ispitivanja su brojne. Među njima su [18]:

- kontrola površine metala
- glavimetrijske metode
- volumetrijske metode
- analitičke metode
- konduktometrijska metoda
- mjerenje dubine pittinga
- ubrzane metode
- elektrokemijske metode.

3.7.1 Ubrzane metode ispitivanja

Ubrzane metode su laboratorijske metode u kojima odabrani uvjeti pokusa ubrzavaju koroziju. Pri tome se ne smije promijeniti karakter korozijskog procesa. Najčešće se, u specijalno konstruiranim komorama simuliraju uvjeti atmosferske korozije, te danas najčešće korištene komore su vlažna i slana komora [18].

Ispitivanje u vlažnoj komori

Ispitivanjima u vlažnoj komori (slika 21.) simulira se ponašanje materijala u vlažnoj i toploj atmosferi uz kondenziranje vode. Vlažna komora ima podnu posudu za prihvatanje vode čijim se zagrijavanjem temperira prostor za ispitivanje. Temperatura pti ispitivanju je 40 ± 3 °C, a relativna vlažnost zraka je oko 100 % s orošavanjem uzoraka. Ispitivanja se provode sukladno normi HRN EN ISO 6270-2:2007 [19].



Slika 21. Vlažna komora za ubrzano korozijsko ispitivanje [20]

Ispitivanje u slanoj komori

Ispitivanjima u slanoj komori simulira se izlaganje morskoj atmosferi pri čemu se razrijeđena otopina NaCl raspršuje u vidu magle na ispitivane uzorke. Ta se ispitivanja provode sukladno normi HRN EN ISO 9227:2012, a prikaz slane komore je na slici 22 [19].



Slika 22. Slana komora za ubrzano korozijsko ispitivanje [21]

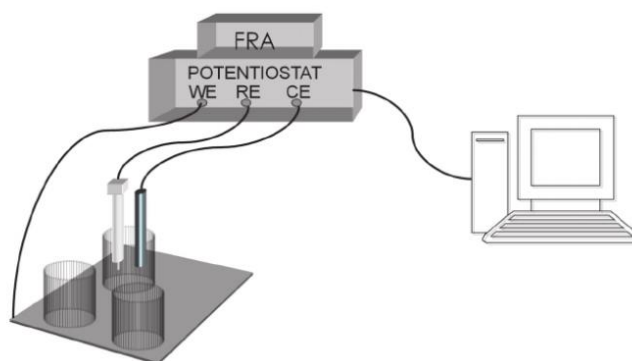
3.7.2. Elektrokemijske metode ispitivanja

U kemijskoj kinetici određuju se konstante brzine reakcije i rad reakcije, dok u elektrokemijskoj kinetici dopunska mogućnost proizlazi iz činjenice da su reaktanti nabijene čestice, pa na brzinu reakcije direktno utječe razlika potencijala u elektrokemijskom dvosloju. Promjenom potencijala može se, dakle, utjecati na brzinu elektrokemijske reakcije [18].

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

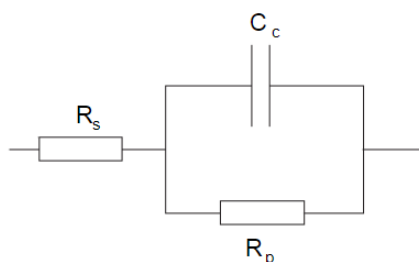
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je elektrokemijska tehnika ispitivanja koja se temelji na korištenju izmjenične struje. Kod elektrokemijskih tehnika koje koriste izmjeničnu struju ne dolazi do narušavanja sustava, pa se elektrokemijska impedancijska spektroskopija koristi za istraživanja reakcija na granici faza. Opisivanja granice elektroda/elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, moguće je opisati kao električni krug koji se sastoji od kombinacija otpornika i kondenzatora. Zato za svaki ispitivani uzorak postoji njegov ekvivalentni električni krug [19,22].

Kod procesa elektrokemijske impedancijske spektroskopije (slika 23.) izložena površina mora biti točno određena i mora biti dovoljno visoka kada treba procijeniti kapacitet prevlačenja. Mjerenja impedancije izvode se na velikim rasponima frekvencija, obično od 100 kHz do 10 mHz koristeći napon amplitude signala u rasponu od 5 mV do 50 mV. Amplituda snažno ovisi o proučenom sustavu. EIS spektri mogu se dobiti kombinacijom potencioštata s analizatorom frekvencijskog odziva ili s zaključavajućim pojačalom. Budući da temperatura može snažno utjecati na kinetiku difuzije vode ili kisika, intenziteta korozije i mehanička svojstva filma, mjerenja se po mogućnosti provede na kontroliranoj temperaturi [23].



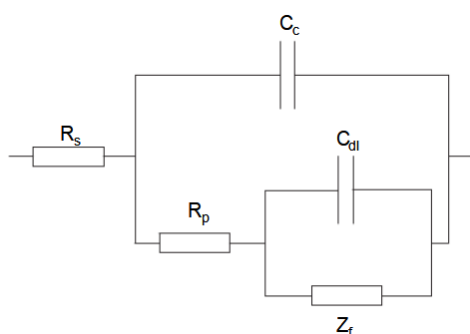
Slika 23. Shematski prikaz elektrokemijske ćelije [23]

Tumačenje impedancijskih podataka općenito se temelji na korištenju električnih ekvivalentnih krugova koji su reprezentativni za elektrokemijske procese koji se odvijaju na granici faza uzorak / elektrolit. Ti su sklopovi izgrađeni od odgovarajuće kombinacije jednostavnih električnih elemenata (kondenzatori, otpornici, ...). Netaknuti premaz ponaša se kao dielektrik i može biti predstavljen kondenzatorom. Kada je u kontaktu s elektrolitom, premaz počinje apsorbirati vodu i elektrolit ulazi u pore premaza. Električni ekvivalentni krug koji opisuje ovaj sustav prikazan je na slici 24. Ulazeći u pore, elektrolit uzrokuje smanjenje otpornosti pora R_p što se može smatrati u početku beskonačnim [23].



Slika 24. Električni ekvivalentni krug netaknutog premaza u kontaktu s elektrolitom[21]

R_s je otpor elektrolita, C_c kapacitet premaza i R_p otpor pora, C_{dl} dvoslojni kapacitet, Z_f električni element koji predstavlja elektrokemijske reakcije metalnog supstrata u kontaktu s elektrolitom. Jednom kada korozijske reakcije počnu na sučelju metala / elektrolita ispod premaza ili na dnu pora, električni elementi koji se odnose na novostvoreno sučelje moraju biti uključeni u ekvivalentni krug. To je prikazano na slici 25 u kojoj se krugu koji opisuje izloženo sučelje metal / elektrolit dodaju električni elementi premaza. Ovaj se krug sastoji od dvoslojnog kapaciteta i električnog elementa koji opisuje elektrokemijske reakcije na sučelju metala i elektrolita [22,23].



Slika 25. Električni ekvivalentni krug premaza u kontaktu s elektrolitom (degradacija u postupku) [23]

4. Eksperimentalni dio

4.1. Uvod

Eksperimentalni dio ovog rada sastojao se od ocjenjivanja kvalitete zaštite premazima ubrzanim korozivskim ispitivanjima u vlažnoj i slanoj komori. Prije ispitivanja u komorama, određen je kemijski sastav uzoraka, potom su uzorci podvrgnuti ručnom brušenju, te je zatim ispitana hrapavost površine uzoraka, debljina prevlake i svojstva prionjivosti pomoću „Cross-cut“ testa. Nakon 408 sati ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori ponovljena su ispitivanja prionjivosti, te je provedeno ispitivanje otpornosti na udar i elektrokemijska impedancijska spektroskopija (IES).

Priprema i laboratorijska ispitivanja provedena su u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Zadatak ispitivanja bio je odrediti korozivsku postojanost uzoraka u različitim eksploatacijskim uvjetima te fizikalna svojstva istih.

Sveukupno je bilo ispitano 12 uzoraka: 4 uzorka od austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 304 (EN 1.4301) s premazom, 4 uzorka od feritnog nehrđajućeg čelika AISI 430 (EN1.4016) s premazom, po jedan uzorak od AISI 304 (EN 1.4301) i AISI 430 (EN1.4016) bez premaza, te 2 uzorka od nelegiranog čelika s premazom nanesenim postupkom kataforeze (K1 i K2).

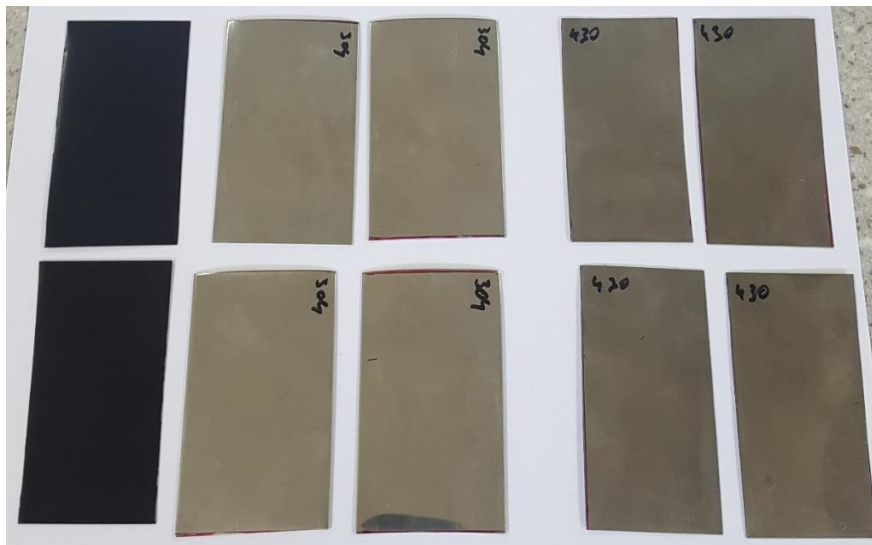
Na slici 26. prikazane su komponente A i B koje svojim miješanjem daju epoksidni premaz koji se koristio kao prevlaka na uzorcima.



Slika 26. Komponente A i B korištene za premaz

4.2. Priprema ispitnih uzoraka i plan ispitivanja

Deset uzoraka u obliku pločica odrezano je na veličinu 60 x 100 mm debljine 2 mm, od toga osam uzoraka bez prevlake, a dva već s unaprijed nanesenom prevlakom pomoću postupka kataforeze. Na uzorcima bez prevlake se potom odredio kemijski sastav pomoću XRF postupka, te su potom ti uzorci ručno obrušeni i isprani etilnim alkoholom. Zatim je na tim uzorcima izmjerena hrapavost površine te je potom nanesen epoksidni premaz. Na slici 27. prikazani su uzorci nakon izrezivanja.



Slika 27. Ispitni uzorci

Tablica 1. prikazuje slijed provedbe ispitivanja. Uzorci su označeni prema vrsti čelika određenog kemijskom analizom.

Tablica 1. Slijed provedbe ispitivanja

Ispitivanje	Broj uzoraka
Kemijski sastav	Referentan materijal oba čelika
Hrapavost površine	Svi uzorci bez premaza (4 uzoraka AISI 304 i 4 uzoraka AISI 430)
Debljina premaza	Svi uzorci
Prionjivost premaza – Cross cut test	Po jedan uzorak od svake vrste materijala s premazom – prije ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori
Vlažna komora	Referentni uzorak oba materijala, uzorci oznaka 2 i 4 od obje vrste materijala s premazom te uzorak K2 zaštićen postupkom kataforeze
Slana komora	Referentni uzorak oba materijala, uzorci oznaka 1 i 3 od obje vrste materijala s premazom te uzorak K1 zaštićen postupkom kataforeze
Prionjivost premaza – Cross cut test	Svi uzorci s premazom nakon ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori
Otpornost na udar	Po jedan uzorak ispitan u vlažnoj i slanoj komori od svake vrste ispitanih čelika.
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	Po jedan uzorak ispitan u vlažnoj i slanoj komori od svake vrste ispitanih čelika s ručno nanesenim premazom te referentni materijali na koje je nanesen premaz

4.3. Određivanje kemijskog sastava spektrometrijskim ispitivanjem fluorescentnim X-zrakama

Prije brušenja i nanošenja prevlake određen je kemijski sastav na referentnim materijalima. Ispitivanje je provedeno nerazornom metodom, spektrometrijskim ispitivanjem fluorescentnim X-zrakama (XRF) pomoću prijenosnog uređaja Olympus InnovX. Na slici 28. prikazan je postupak mjerenja, a tablicom 2. dani su rezultati ispitivanja. Analizom kemijskog sastava utvrđeno je da se radi o austenitnom nehrđajućem čeliku AISI 304 (EN 1.4301) te feritnom nehrđajućem čeliku AISI 430 (EN 1.4016).



Slika 28. Ispitivanje kemijskog sastava XRF metodom

Tablica 2. Kemijski sastav materijala ispitnih uzoraka

	Kemijski sastav							
	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	V
AISI 430	0,45	15,99	0,38	ostatak	0,18	0,08	/	/
AISI 304	0,24	18,19	0,91	ostatak	8,91	/	0,163	0,18

4.3. Priprema površine ispitnih uzoraka

Na slici 29. prikazan je postupak ručnog brušenja, brusnim papirom granulacije P60, kako bi se dobila hrapavija površina zbog bolje prionjivosti prevlake. Potom su uzorci odmašćeni etilnim alkoholom.



Slika 29. Postupak ručnog brušenja uzorka te obrađeni uzorak

4.4. Ispitivanje hrapavosti površine

Ispitivanje hrapavosti površine provedeno je na svim uzorcima prije nanošenja premaza. Ispitivanje je provedeno uređajem ART100 (slika 30), na način da se na uređaju otvori utor iz kojeg izađe mjerno ticalo. Zatim se uređaj lagano prisloni na površinu te se mjerno ticalo pomiče po površini. Nakon nekoliko trenutaka na zaslonu mjernog uređaja pokažu se izmjerene vrijednosti hrapavosti. U tablici 3. prikazani su izmjereni parametri hrapavosti površine u ovisnosti o namještenom λ .



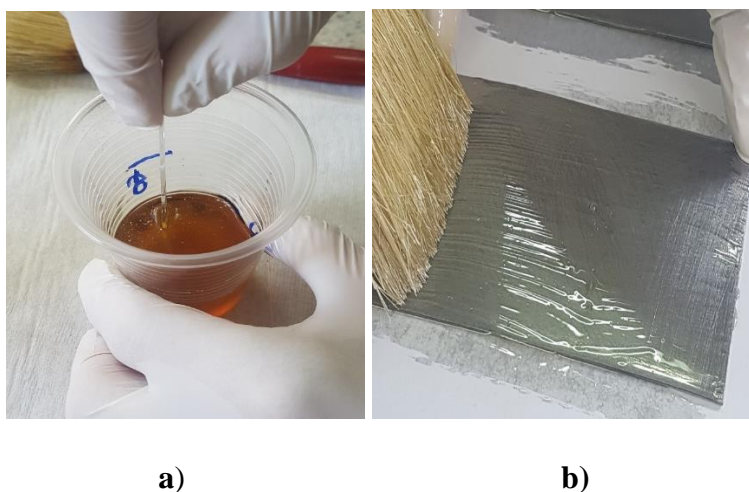
Slika 30. Mjerni uređaj za ispitivanje hrapavosti

Tablica 3. Izmjereni parametri hrapavosti površine uzoraka

Uzorak	430-1	430-2	430-3	430-4	304-1	304-2	304-3	304-4
Ra, μm	1,13	0,66	0,85	1,00	0,72	0,69	0,75	0,74
Rz, μm	7,02	4,38	5,27	6,88	5,17	4,54	5,36	5,14

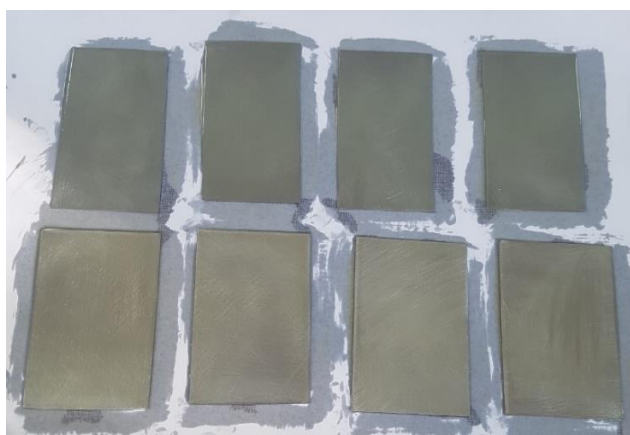
4.4. Nanošenje premaza na ispitne uzorke

Premaz od epoksidne smole koji je nanijet na ispitne uzorke načinjen je od dvije komponente, komponente A i komponente B zamiješane u omjeru 1/1,5. Tako pripremljeni premaz kistom je nanijet na površinu ispitnih uzoraka jednolikom debljinom, prvo nanošenjem u jednom smjeru te potom u drugom smjeru. Nakon premazivanja svih uzoraka, uzorci su ostavljeni da se suše na zraku 72h prije provedbe daljnjih ispitivanja. Na slici 31. prikazan je način nanošenja premaza te sam izgled premaza načinjenog od komponente A i B.



Slika 31. Način nanošenja premaza: a) zamješavanje premaza, b) nanošenje premaza na ispitni uzorak

Na slici 32. prikazani su premazani uzorci tijekom sušenja.



Slika 32. Ispitni uzorci zaštićeni premazom

4.5. Mjerenje debljine premaza

Kontrola debljine filma premaza provedena je sukladno normi HRN EN ISO 2808. Ispitivanje je provedeno uređajem Elcometer 456 na svim prevlakom zaštićenim uzorcima (slika 33.). Prije korištenja uređaj je umjeren pomoću kontrolne pločice. Mjerenje je ponavljano po deset puta na svakom uzorku, a prosječne vrijednosti izmjerene debljine suhog filma premaza (DSF) prikazane su u tablici 4.



Slika 33. Mjerenje debljine suhog filma (DSF)

Tablica 4. Rezultati mjerenja DSF

Uzorak	DSF, μm
K-1	22,39
K-2	22,37
430-1	91,91
430-2	113,4
430-3	104,8
430-4	122,1
304-1	105,9
304-2	112,0
304-3	95,06
304-4	123,1

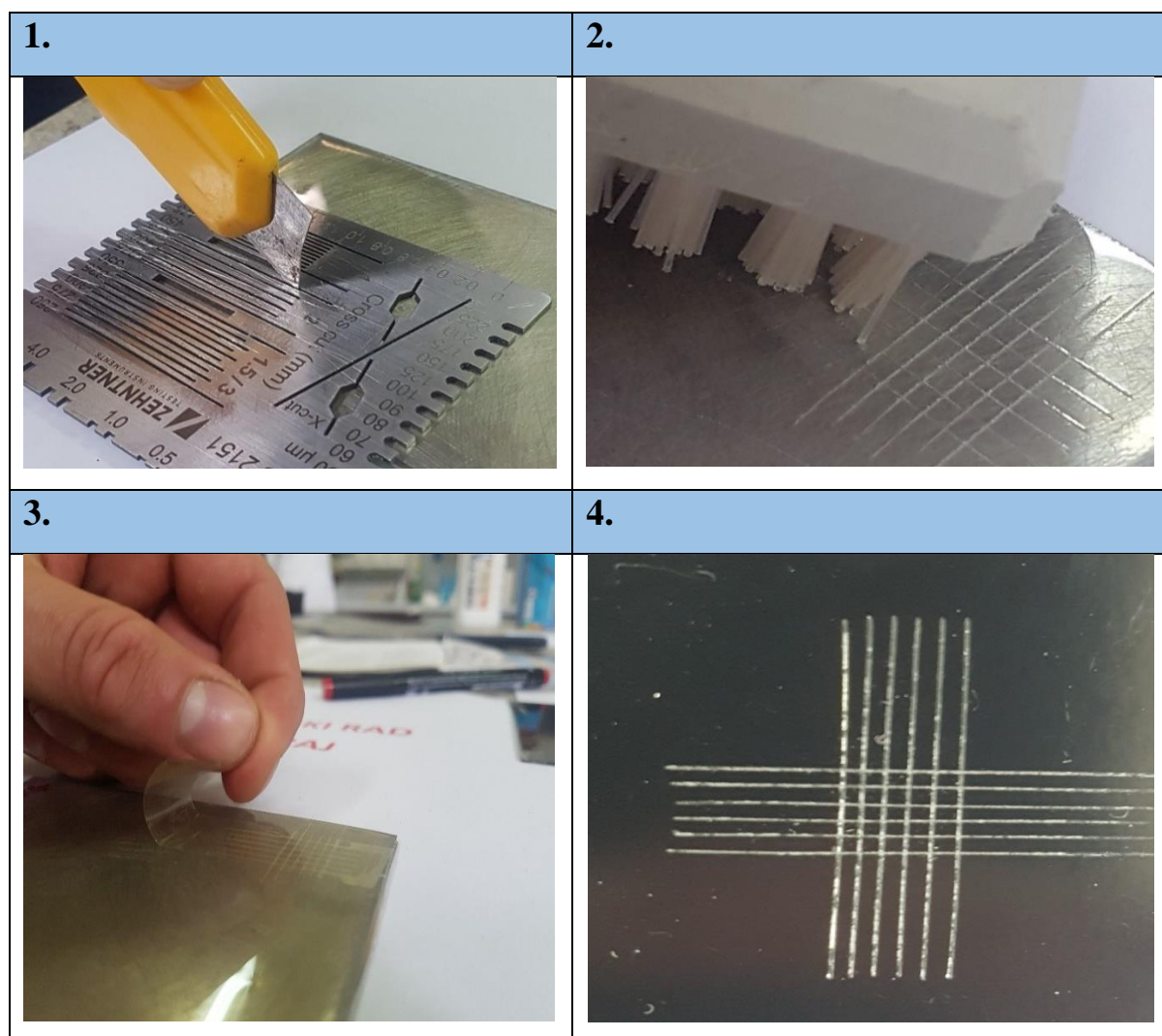
- K-1 – ispitni uzorak zaštićen postupkom kataforeze
- K-2 – ispitni uzorak zaštićen postupkom kataforeze

4.6. Prionjivost prevlake

Prionjivost premaza izravno utječe na kvalitetu njegova zaštitnog djelovanja na površini na koju je nanesen kao i na vijek trajanja premaza. Prionjivost je određena urezivanjem mrežice sukladno normi HRN EN ISO 2409. Pomoću skalpela urezano je u premaz 2 x 6 ureza pod pravim kutom, čime se formirala mrežica od 25 kvadratića. Urezivanje je obavljeno jednolikom brzinom i urez je izveden do podloge. S obzirom na izmjerene vrijednosti debljine suhog filma premaza (DSF) korišten je razmak između ureza od 2 mm.

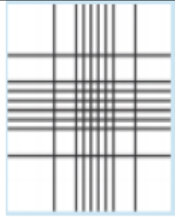
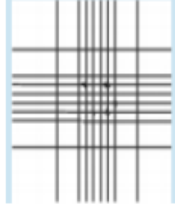
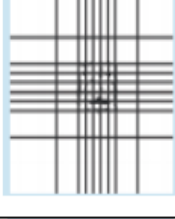
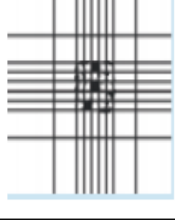
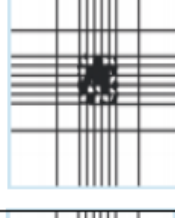
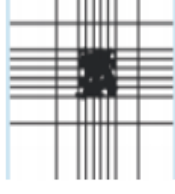
Nakon formirane mrežice, četkom su se očistile čestice premaza nastale urezivanjem, zatim se je zalijepila ljepljiva traka i naglo, približno pod kutom od 60° u odnosu na podlogu, odlijepila. Prikaz postupka po redoslijedu izvođenja dan je u tablici 5. Za izvođenje postupka koristio se višenamjenski set Zehntner ZMG 2151.

Tablica 5. Redoslijed izvođenja Cross-cut testa





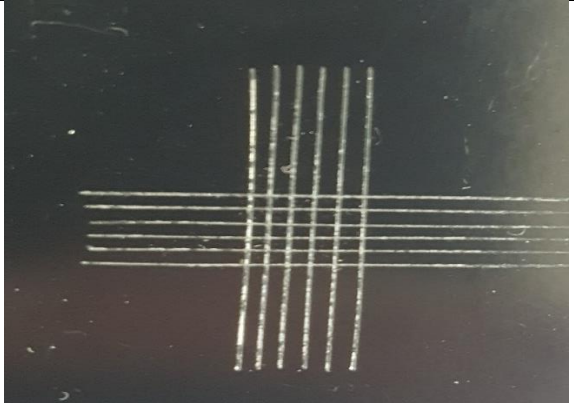
Kontrola prionjivosti provedena je na način da se uspoređivala površina odvojenih čestica premaza s podlogama danim u normi HRN EN ISO 2409 (tablica 6.).

Tablica 6. Ocjenjivanje prionjivosti premaza prema ISO 2409 [19]

Ocjena prionjivosti	Opis	Primjer
0	tragovi rezova su postupno glatki, nijedan kvadratić mrežice nije otkinut	
1	nešto premaza je oljušteno na sjecištima u mrežici, manje od 5 % površine je oštećeno	
2	dio premaza je oljušten na rubovima i sjecištima u mrežici 5 do 15 % površine je oštećeno	
3	premaz je oljušten duž rubova i unutar kvadratića mrežice, 15 do 35 % površine je oštećeno	
4	premaz je oljušten duž rubova cijelog reza, neki kvadratići su potpuno oljušteni, 35 do 65 % površine je oštećeno	
5	više od 65 % površine je oljušteno	

Cross-cut postupak proveden je na oba nehrđajuća čelika, AISI 304 i AISI 430 s oznakom 2, te na ispitnom uzorku s oznakom K1 prevučenim postupkom kataforeze. U tablici 7. prikazani su rezultati ispitivanja prionjivosti Cross-cut metodom.

Tablica 7. Ocjena rezultata dobivenih Cross-cut testom

Uzorak	Ocjena
430-2 	0
304-2 	0
K-1 	0

4.7. Ispitivanje u vlažnoj komori

Sukladno normi HRN EN ISO 6270-2 provedeno je ispitivanje uzoraka u vlažnoj komori. Prema navedenoj normi, za kategoriju korozivnosti C4-H uzorci su bili u komori 408 h. Temperatura pri ispitivanju bila je 40 ± 3 °C, pri uvjetima 100 % -tne relativne vlažnosti, gdje dolazi do orošavanja uzoraka. Komora je opremljena posudom za prihvatanje vode ispod koje se nalazi grijač koji omogućava kontinuirano isparavanje te kondenzaciju na površini uzorka. Ispitivanju je bilo podvrgnuto sedam uzoraka, po dva iz obje skupine uzoraka ručno premazanih, po jedan uzorak premazan postupkom kataforeze te po jedan uzorak od oba referentna materijala kako bi se moglo dobiti cjelovitiju usporedbu uzoraka. (slika 34.).















Slika 34. Uzorci u vlažnoj komori tipa Humidity cabinet model AB6

Uzorci u vlažnoj komori u početku su praćeni svakih 24 sata, a kasnije u dužim intervalima.













U tablicama 8 do 11 prikazan je vremenski slijed ispitivanja na uzorcima tokom kojih su praćene promjene na uzorcima.

Nakon 408 sati provedenih u vlažnoj komori, ispitni uzorci i dalje pokazuju dobra korozivna svojstva. Jedino je na pojedinim uzorcima vidljiva pojava korozije i to tik uz sami rub uzorka što se inače i zanemaruje jer ne daje relevantne podatke prema otpornosti cijelog uzorka na pojavu korozije. Također, vidljivo je kod uzoraka s ručno nanesenim premazom da se sam premaz malo zamutio, tj. smanjio mu se sjaj te je premaz poprimilo blago bakrenastu boju dok kod uzorka s premazom nanesenim postupkom kataforeze nisu primjećene promjene.













Tablica 8. Prikaz uzoraka AISI 304 tijekom ispitivanja u vlažnoj komori

AISI 304 s premazom			
	24h	48h	168h
			
	264h	360h	408h
			
	24h	48h	168h
			
	264h	360h	408h



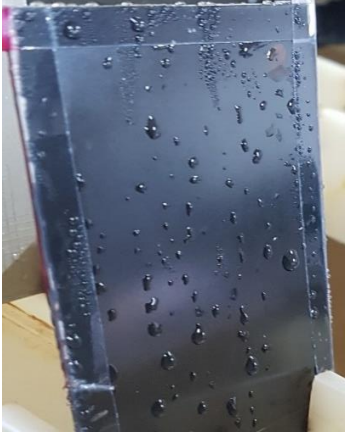
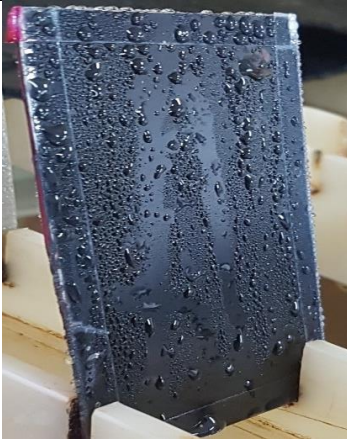

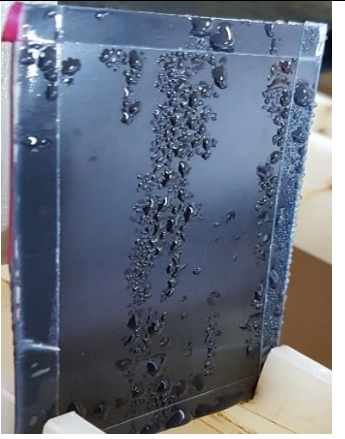
Tablica 9. Prikaz uzoraka AISI 430 tijekom ispitivanja u vlažnoj komori

AISI 430 s premazom			
	24h	48h	168h
			
	264	360	408
			
	24h	48h	168h
			
	264h	360h	408h

Tablica 10. Prikaz referentnih uzoraka AISI 304 i AISI 430 tijekom ispitivanja u vlažnoj komori

AISI 304 bez premaza				
	24h	48h	168h	
				
	264h	360h	408h	
	AISI 430 bez premaza			
		24h	48h	168h
				
264h		360h	408h	

Tablica 11. Prikaz uzoraka prevučeni postupkom kataforeze tijekom ispitivanja u vlažnoj komori

Uzorci prevučeni postupkom kataforeze			
	24h	48h	168h
			
	264h	360h	408h

4.7.1. Vizualna kontrola ispitnih uzoraka

Nakon 408 sati ispitivanja u vlažnoj komori, ispitni uzorci su izvađeni iz komore. Potom su osušeni te je provedena vizualna kontrola prevlake.

Na slici 35 prikazani su uzorci nakon 408 sati ispitivanja u vlažnoj komori.

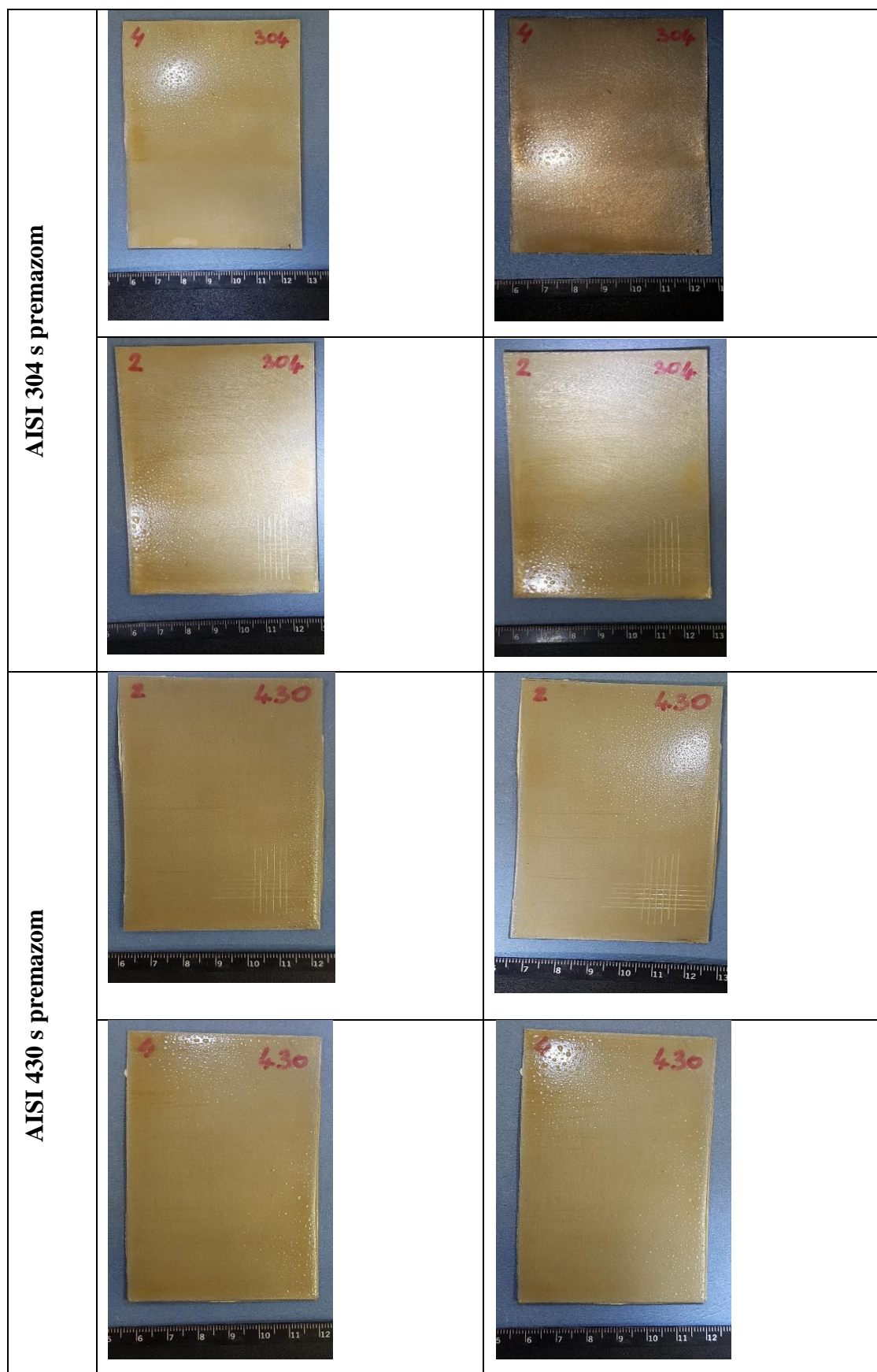


Slika 35. Ispitni uzorci nakon 408 sati ispitivanja u vlažnoj komori





U tablici 12 i 13 prikazani su uzorci nakon 408 sati u vlažnoj komori.

Nakon sušenja uzoraka i vizualne kontrole prevlake, vidljivo je da je nakon 408 sati ispitivanja u vlažnoj komori kod ispitnih uzoraka s ručno nanesenom prevlakom došlo do bubrenja prevlake. Kod prevlake nanese postupkom kataforeze nisu uočene nikakve promjene, tj, premaz je sačuvao početno stanje bez pojave korozivskih produkata, što je također i slučaj kod referentnih materijala bez premaza.

Tablica 12. Uzorci AISI 304 i 430 nakon ispitivanja u vlažnoj komori



Tablica 13. Uzorci zaštićeni postupkom kateforeze i referentni materijali nakon ispitivanja u vlažnoj komori

Uzorci zaštićeni postupkom kateforeze		
Referentni materijali AISI 430 i AISI304		

4.8. Ispitivanje u slanoj komori

Ispitivanjima u slanoj komori simuliraju se uvjeti izloženosti morskoj atmosferi prema normi HRN EN ISO 9227. Ispitivanje je provedeno u slanoj komori tipa Ascott S450 (slika 36.) u trajanju od 408h za korozivnost okoliša C4-H, u kojoj je temperatura 35 ± 2 °C te se prema uzorcima raspršuje 5 % -tna otopina NaCl. Uzorci su se postavili na dovoljnom međusobnom razmaku kako ne bi došlo do kapanja kondenzata na drugi uzorak te pod blagim nagibom, kako se kondenzat ne bi zadržavao na premazu. Prije stavljanja uzoraka u komoru, napravljeni su urezi kako bi se ubrzali korozijski procesi i promatralo širenje korozije ispod oštećenja premaza. Ispitivanju je bilo podvrgnuto sedam uzoraka, po dva iz obje skupine uzoraka ručno premazanih, po jedan uzorak premazan postupkom kataforeze te po jedan uzorak od oba referentna materijala.















Slika 36. Ispitivanje uzoraka u slanoj komori

Uzorci u slanoj komori u početku su praćeni svakih 24 sata, a kasnije nešto rijede.













U tablicama 14 do 17 prikazan je vremenski slijed ispitivanja provedenih na uzorcima u slanoj komori.

Nakon 408 sati ispitivanja u slanoj komori, ispitni uzorci su i dalje pokazivali dobra korozijska svojstva. Jedino je na pojedinim uzorcima bila vidljiva pojava korozije i to tik uz sami rub uzorka što se inače i zanemaruju jer ne daje relevantne podatke prema otpornosti cijelog uzorka na pojavu korozije. Također, bilo je vidljivo kod uzoraka s ručno nanesenim premazom da je premaz promijenio nijansu i smanjio mu se sjaj, dok kod uzorka s premazom nanesenim postupkom kataforeze nisu utvrđene znatne promjene osim pojave korozije na urezima.













Tablica 14. Prikaz uzoraka AISI 304 tijekom ispitivanja u slanoj komori

AISI 304 s premazom			
	24h	48h	168h
			
	264h	360h	408h
			
	24h	48h	168h
			
	264h	360h	408h


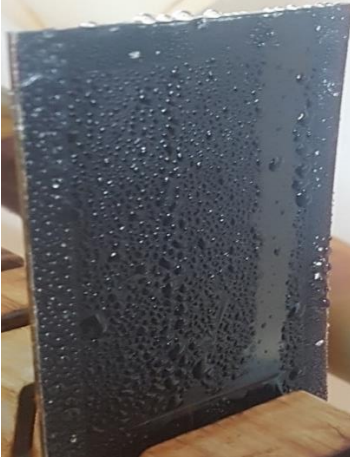




Tablica 15. Prikaz uzoraka AISI 430 tijekom ispitivanja u slanoj komori

AISI 430 s premazom			
	24h	48h	168h
			
	264h	360h	408h
			
	24h	48h	168h
			
	264h	360h	408h

Tablica 16. Prikaz referentnih uzoraka tijekom ispitivanja u slanoj komori

AISI 304 bez premaza				
	24h	48h	168h	
				
	264h	360h	408h	
	AISI 430 bez premaza			
		24h	48h	168h
				
264h		360h	408h	

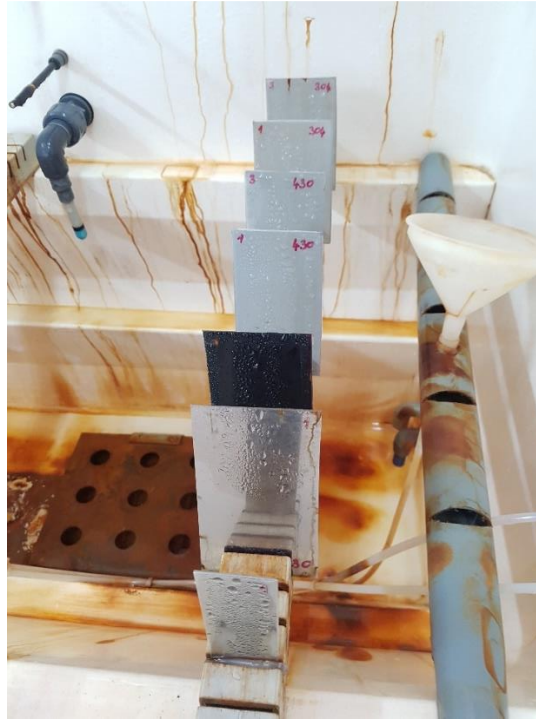
Tablica 17. Prikaz uzoraka prevučenih postupkom kataforeze tijekom ispitivanja u slanoj komori

Uzorci kataforeze			
	24h	48h	168h
			
	264h	360h	408h

4.8.1. Vizualna kontrola ispitnih uzoraka

Nakon 408 sati provedenih u slanoj komori, ispitni uzorci su izvađeni iz komore. Potom su se isprali vodom, posušili te se izvršila vizualna kontrola same prevlake.

Na slici 37 prikazani su uzorci prije vađenja iz slane komore.

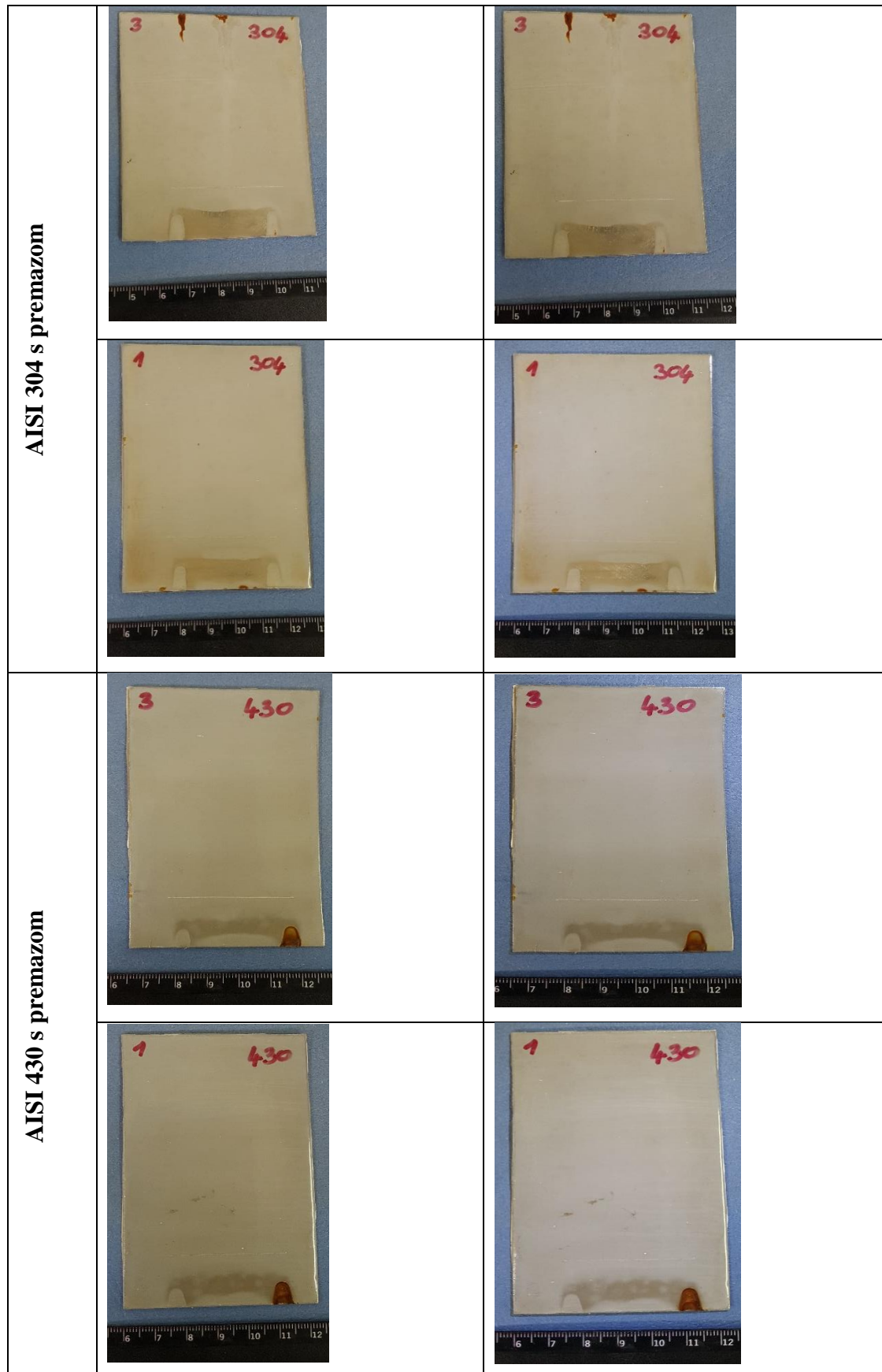


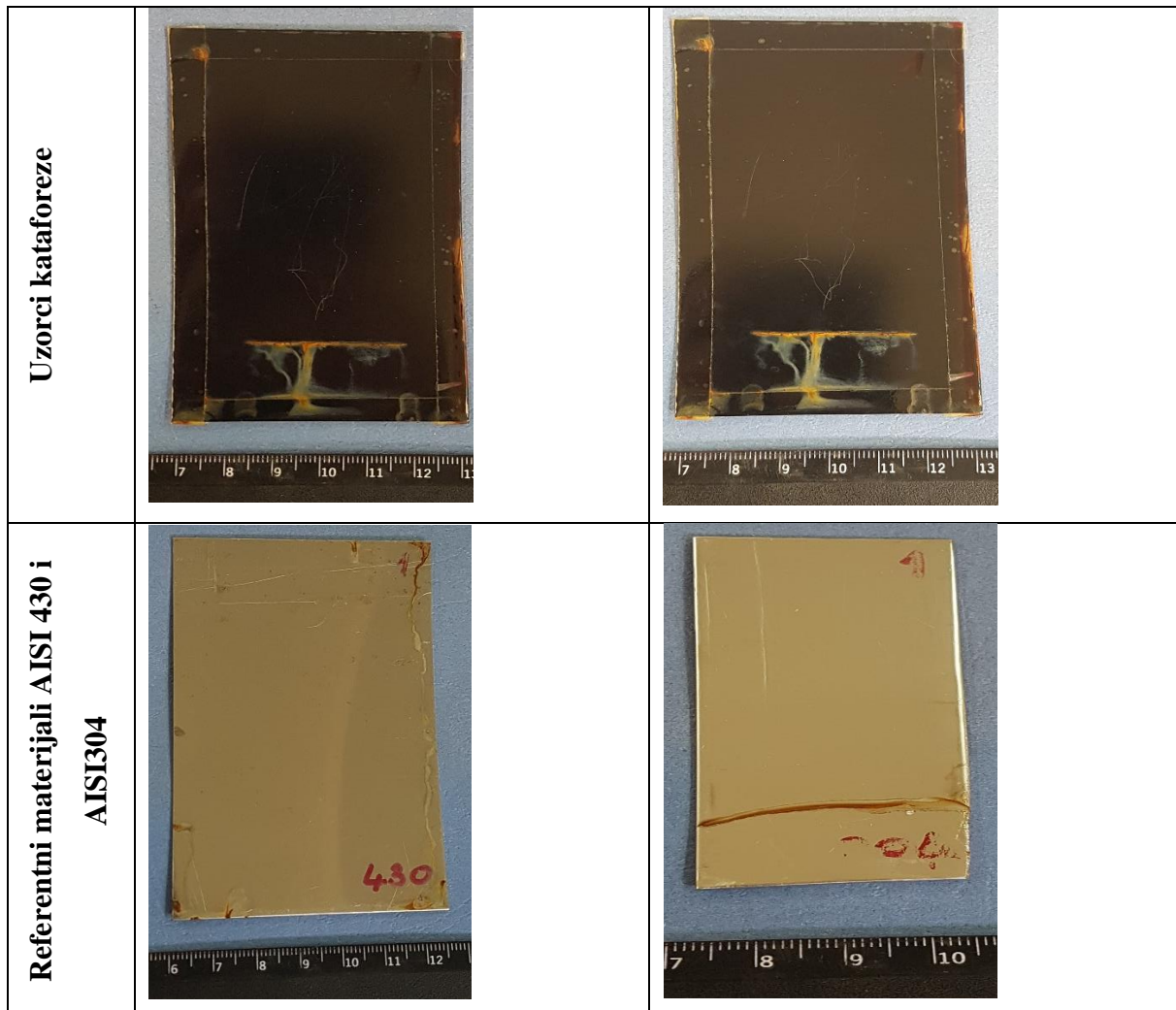
Slika 37. Ispitni uzorci nakon 408 sati ispitivanja u slanoj komori

U tablici 18 i 19 prikazani su uzorci nakon 408 sati ispitivanja u slanoj komori.

Za razliku od vlažne komore, kod ispitnih uzoraka ispitivanih u slanoj komori došlo je do pojave nastanka korozijskih produkata, prvenstveno na rubovima, što se u pravilu i zanemaruju jer takvo stanje ne daje relevantne podatke za izdržljivost cijelog uzorka, tj. zaštitne prevlake. Kod uzorka zaštićenog postupkom kataforeze je vidljiva povećana korozija na napravljenom urezu, što je također očekivana pojava, dok se kod uzorka bez prevlake pojavila korozija također po rubovima. Može se zaključiti da na premaz više štetno djeluje vlažna atmosfera koja je rezultirala pojavom jakog bubrenja na površini, nego slana komora kod koje je došlo do pojave korozijskih produkata i to u sitnim tragovima na rubovima.

Tablica 18. Vizualni pregled nakon ispitivanja u slanoj komori - AISI 430 i 304



Tablica 19. Uzorci prevučeni postupkom kataforeze i referentni materijali nakon ispitivanja u slanoj komori

4.9 Stereomikroskopsko ispitivanje uzoraka

Nakon vizualnog pregleda, sve pojave na premazu su ispitane stereomikroskopski (slika 38.).

U tablici 20 i 21 prikazane su površine uzoraka snimljene na stereomikroskopu nakon ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori.

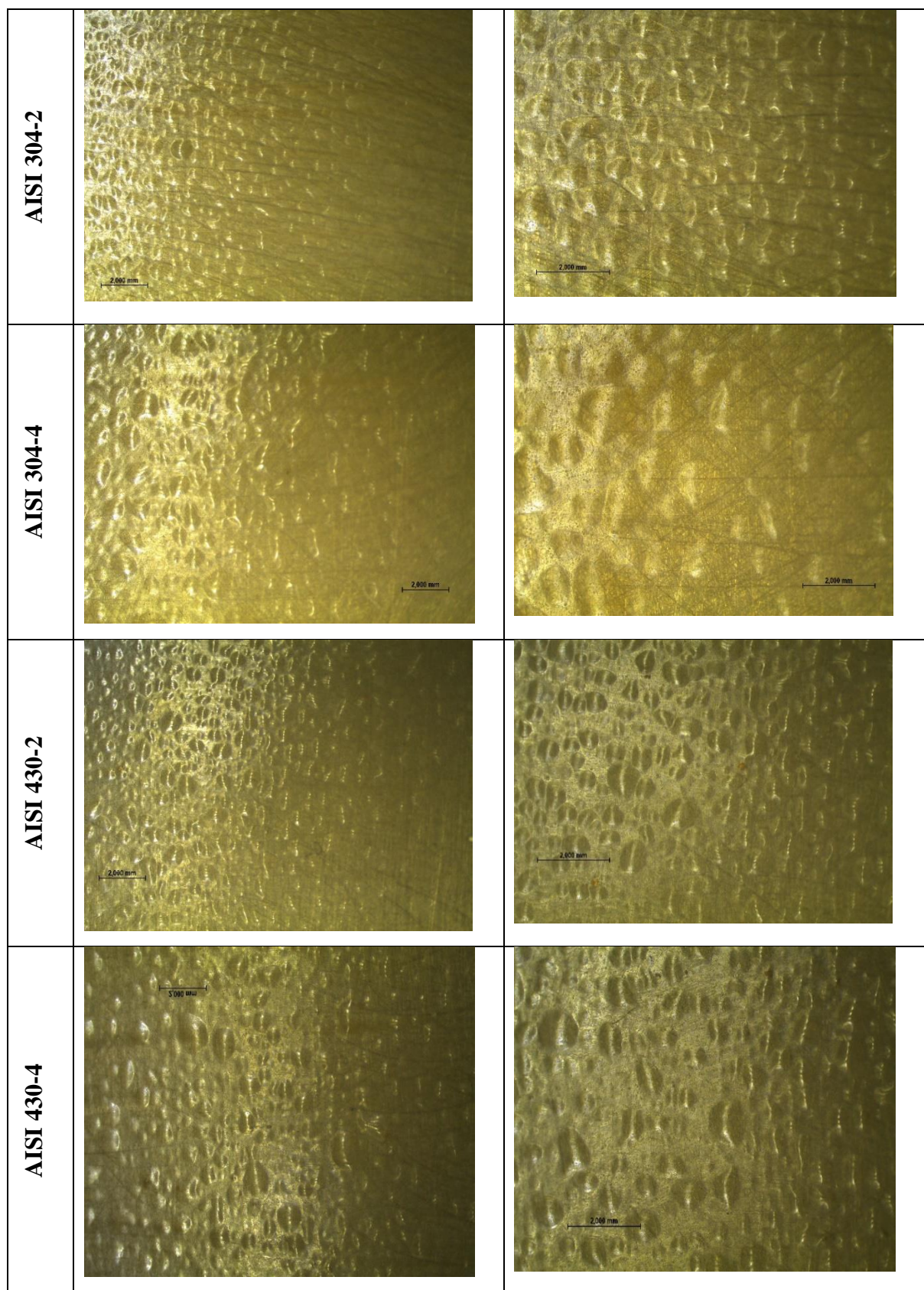


Slika 38. Stereomikroskop Laica MZ6

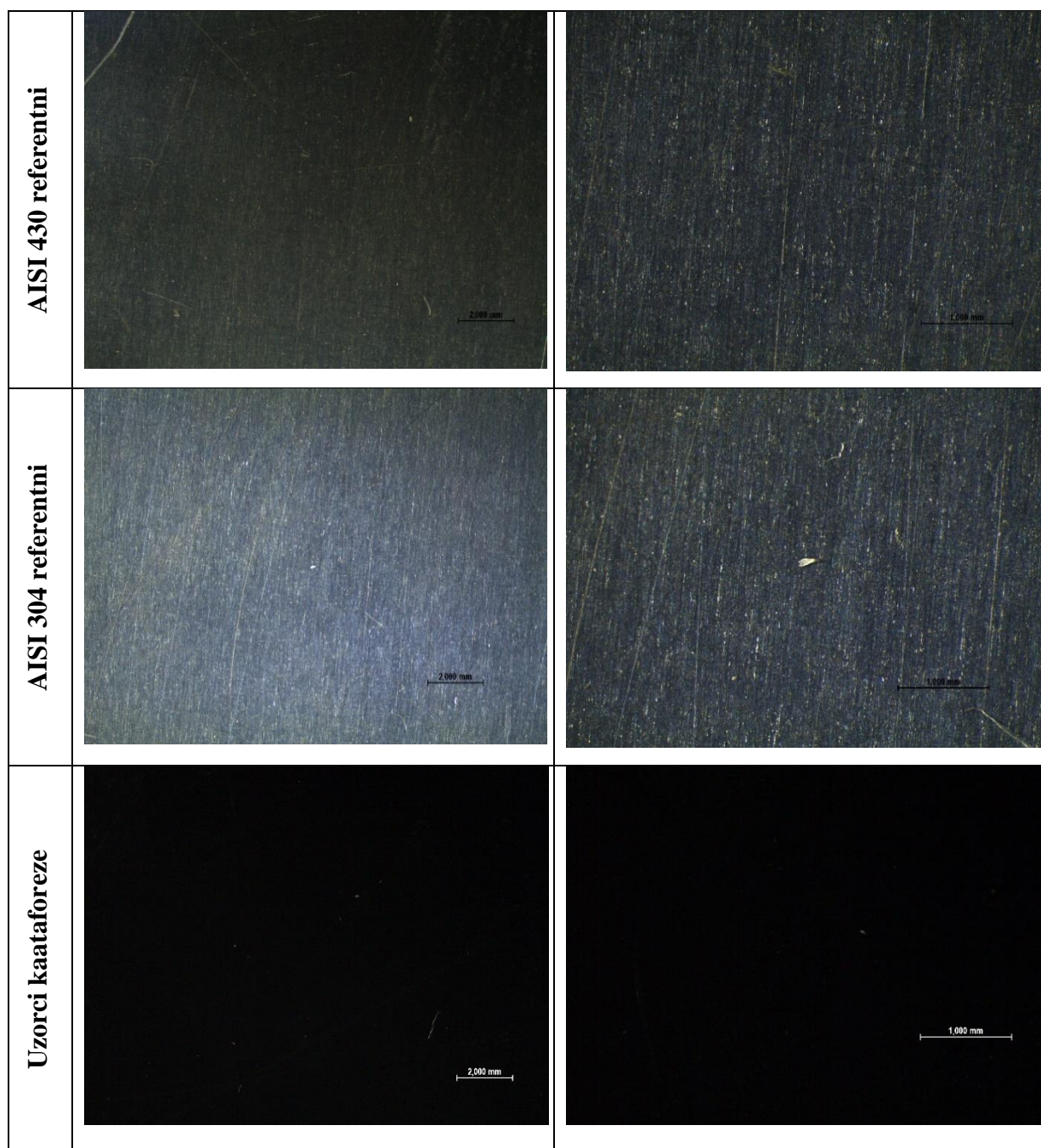
Kao što je vidljivo u tablici 20. kod referentnih uzoraka i uzorka zaštićenog postupkom kataforeze, nije došlo do nikakvog oštećenja površine odnosno stvaranja korozijskih produkata na površini uzoraka tijekom ispitivanja u vlažnoj komori. Dok, kod uzoraka s ručno nanesenim premazom jasno je vidljiva pojava mjehuravosti na površini uzoraka, što nam ukazuje na neželjenu pojavu kod premaza prilikom izlaganja vlažnoj atmosferi.

Također, u tablici 21. vidljivo je da premaz pokazuje bolju otpornost i izdržljivost u slanoj komori nego što je to pokazao u vlažnoj. Iako je kod referentnih uzoraka bez premaza došlo do pojave korozije, ali uz same rubove uzoraka, taj dio se izostavlja jer ne daje relevantne podatke za cijeli uzorak i njegovu otpornost prema koroziji. Također na uzorku zaštićenom prevlakom nanesenom postupkom kataforeze došlo je do pojave korozije, ali u urezu koji nije zaštićen premazom. Kod uzoraka s ručno nanesenim premazom, koji je višestruko deblji nego premaz nanesen postupkom kataforeze, nije došlo do pojave korozije čak ni u samom urezu, no došlo je do druge neželjene pojave. Crne točkice koje se jasno daju vidjeti na danim slikama zapravo su začetak mjehuravosti te se pod stereomikroskopom vide kao male udubine, slika 39.

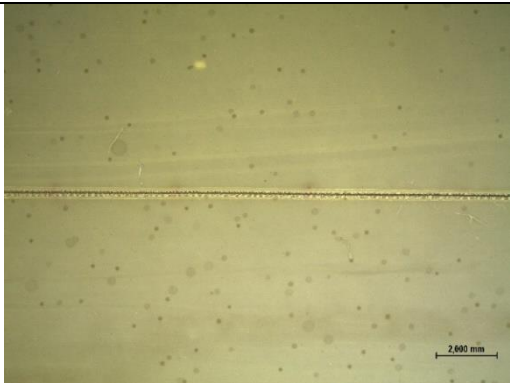
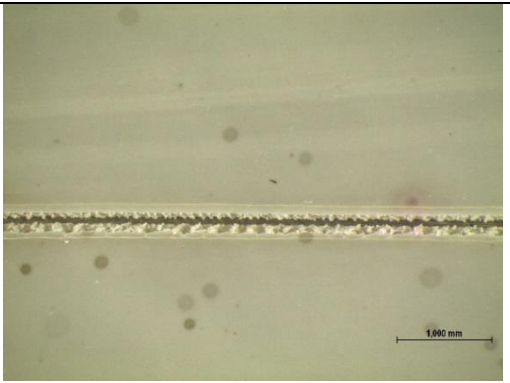
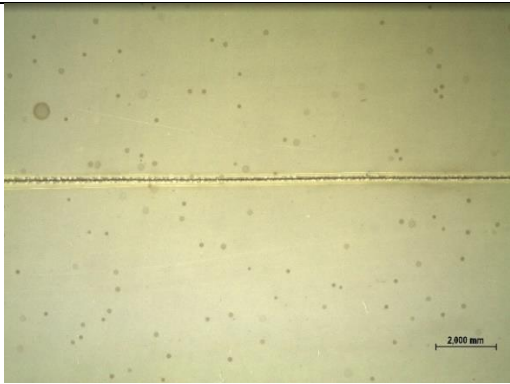
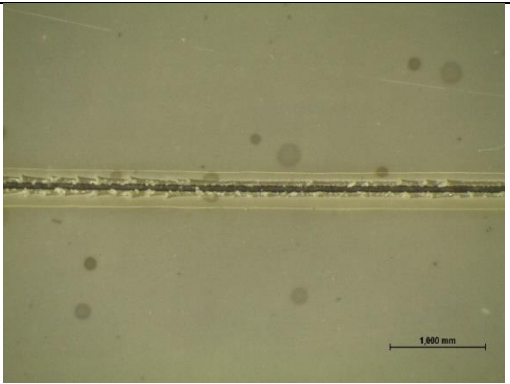
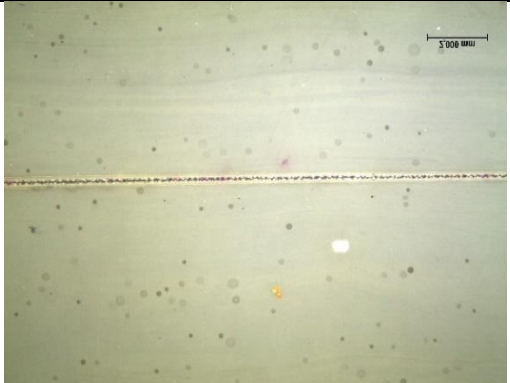
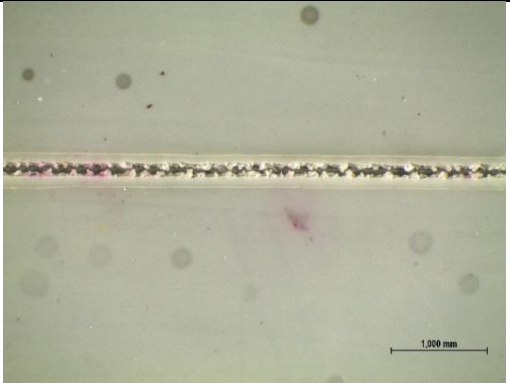
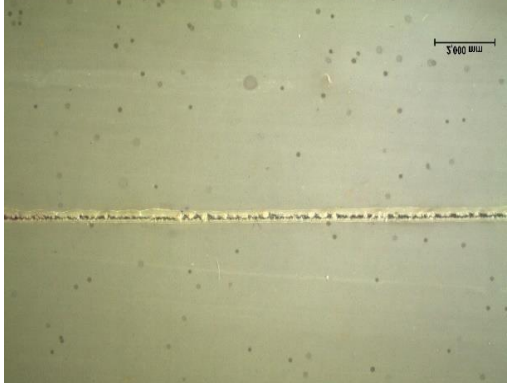

Tablica 20. Stereomikroskopske snimke nakon ispitivanja u vlažnoj komori



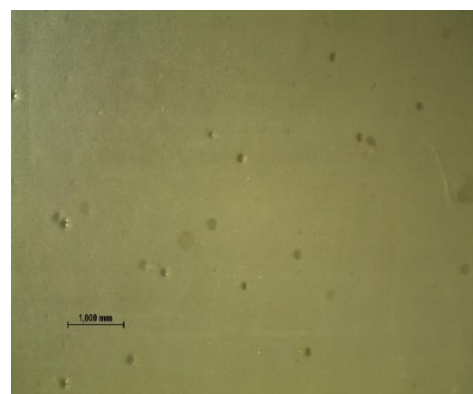
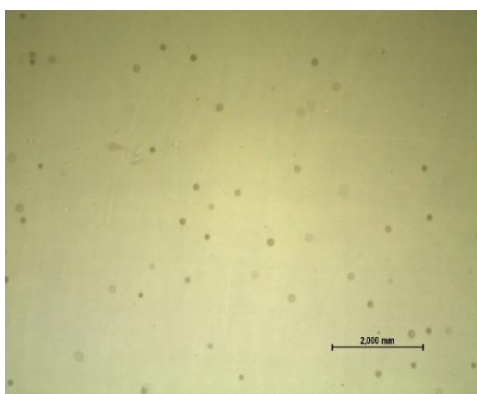
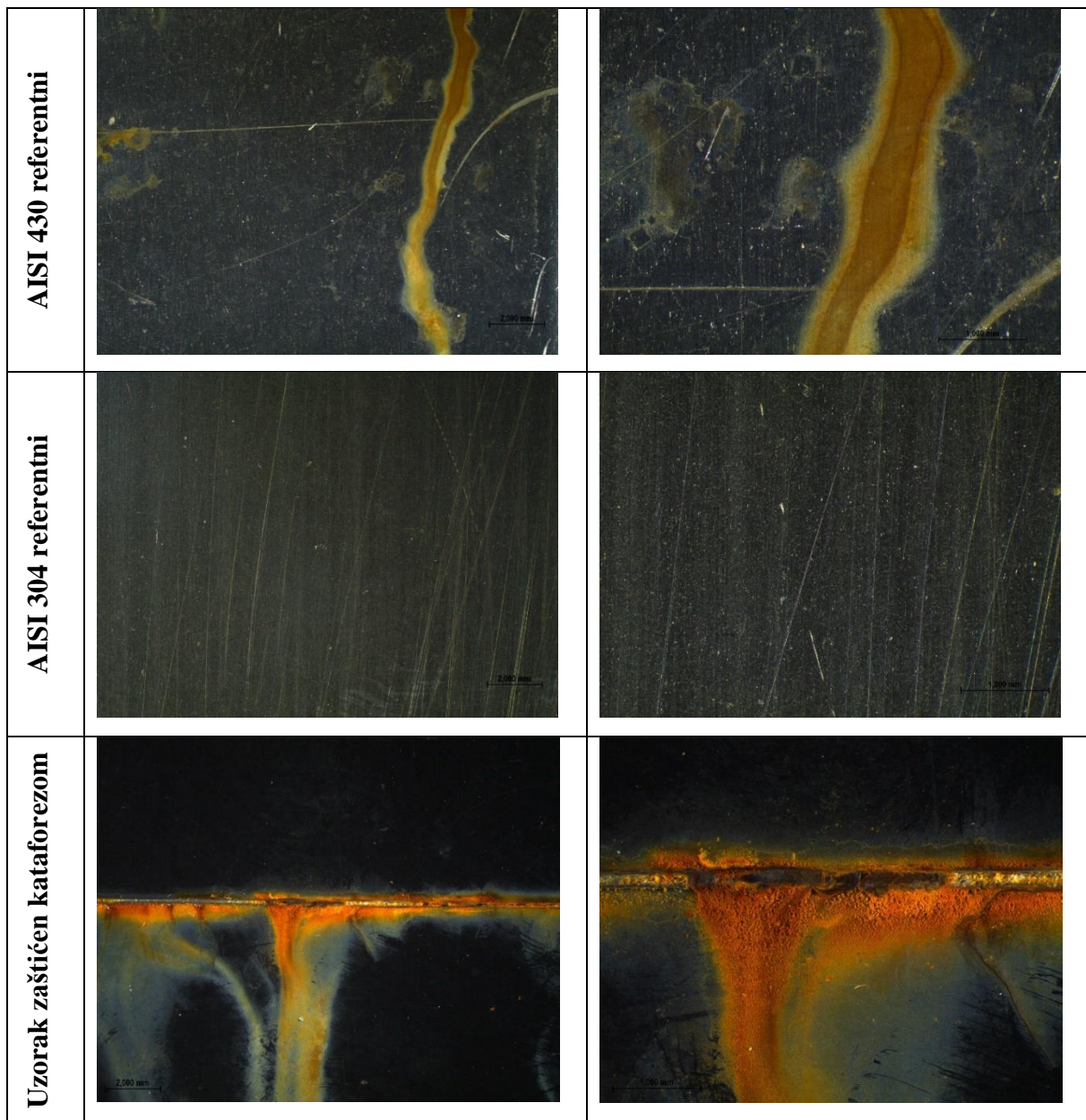
Tablica 20. Stereomikroskopske snimke nakon ispitivanja u vlažnoj komori (nastavak)



Tablica 21. Stereomikroskopske snimke nakon ispitivanja u slanoj komori

AISI 304-1		
AISI 304-3		
AISI 430-1		
AISI 430-3		

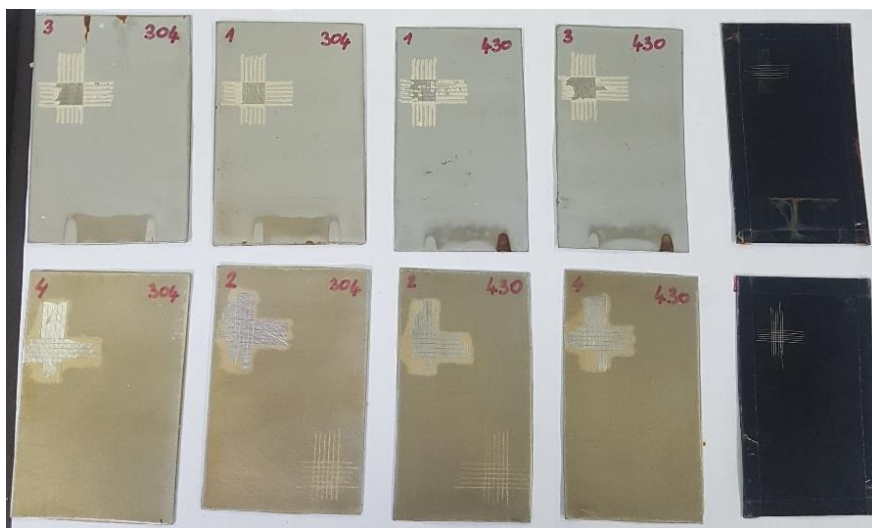
Tablica 21. Stereomikroskopske snimke nakon ispitivanja u slanoj komori (nastavak)



Slika 39. Stereomikroskopske snimke uzorka AISI 304-1 s vidljivom pojavom mjehuranja

4.10. Ispitivanje prionjivosti prevlake nakon korozivskih ispitivanja

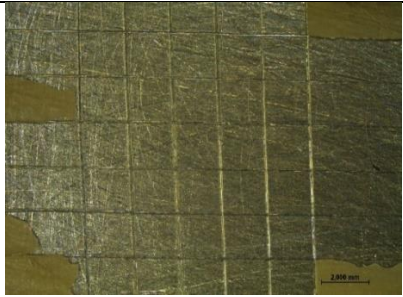
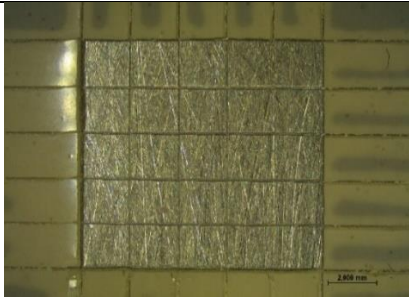
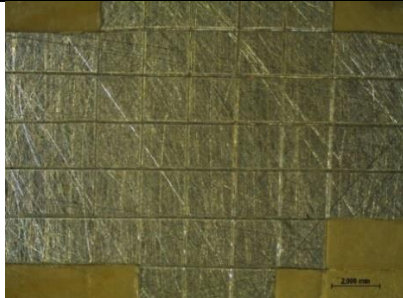
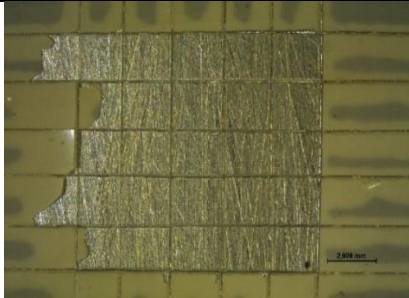
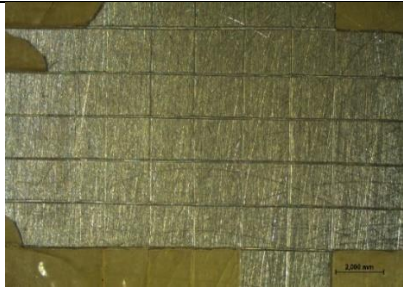


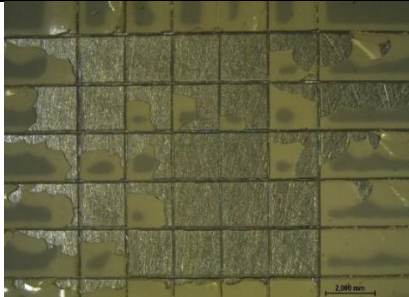
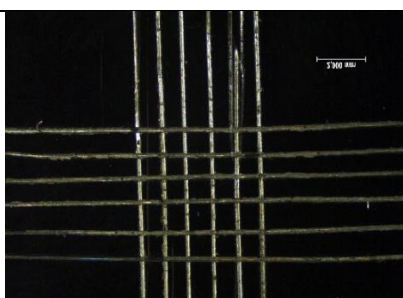
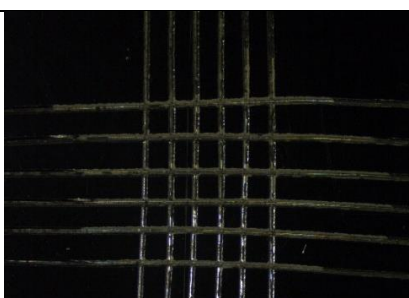
Nakon što su uzorci ispitani 408 sati u komorama ponovno je provedeno ispitivanje prionjivosti prevlake. Nakon što je cross-cut test proveden, uzorci su ponovno stereomikroskopski snimljeni te su rezultati prikazani u tablici 22. Na slici 40 prikazani su uzorci s premazom nakon ispitivanja prionjivosti.



Slika 40. Uzorci nakon ispitivanja prionjivosti prevlake

Kao što je vidljivo u tablici 22. kod ručno nanesenog premaza, i kod uzoraka ispitanih u slanoj i vlažnoj komori došlo je do potpunog otklanjanja premaza prilikom ispitivanja prionjivosti cross-cut testom. Takav rezultat ispitivanja znači da prionjivost ovog premaza nakon 408 sati ispitivanja u obje komore nije zadovoljavajuća, tj. u skladu s normom može se ocijeniti s ocjenom 5, tj. da je došlo do potpunog gubitka adhezije prevlake. Dok, kod uzorka s prevlakom nanesenom postupkom kataforeze, iako je zaštitni sloj mnogo tanji, rezultati ispitivanja pokazuju da i nakon 408 sati ispitivanja u obje komore prevlaka ima odlična svojstva prionjivosti, odnosno može se ocijeniti ocjenom 0 što pokazuje da je ovakav sloj prevlake potpuno sačuvao prvotno stanje kao i prije ispitivanja te daje zadovoljavajuća svojstva adhezije.

Tablica 22. Stereomikroskopske slike nakon testa prionjivosti prevlake

	VLAŽNA KOMORA	SLANA KOMORA	OCJENA
AISI 304			5
			5
AISI 430			5
			5
Uzorci zaštićeni katarforezom			0

4.11. Ispitivanje otpornosti na udar

Ispitivanje otpornosti na udar provedeno je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Cilj ispitivanja je utvrditi otpornost prevlake na udarno opterećenje, tj. odrediti u kojem trenutku će doći do pucanja prevlake ili odvajanja prevlake od površine podloge koja se deformirala pod udarnim opterećenjem, sukladno normi HRN EN ISO 6272. Ispitivanje je provedeno na po jednom uzorku čelika AISI 304 i AISI 430s ručno nanesenim premazom ispitivanim u slanoj i vlažnoj komori. Također, postupak je proveden na oba uzorka prevučena postupkom kataforeze prethodno ispitivanim u slanoj i vlažnoj komori.

Ispitivanje je provodeno uz pomoć utega koji, vođen u vertikalnoj cijevi, slobodnim padom okomito pada na površinu uzorka s određene visine. Uteg za ispitivanje otpornosti na udarno opterećenje izrađen je tako da glava utega koja udara u površinu uzorka ima sferni oblik promjera 20 mm. Težina utega je 1000 g.

Ispitivanje je provedeno na sljedeći način:

1. Uteg je podignut na visinu na kojoj se očekuje da neće doći do oštećenja prevlake, te se ispušta sa te visine da pada slobodnim padom.
2. Nakon pada promatra se uzorak kako bi se vidjelo da li je došlo do oštećenja prevlake.
3. Ukoliko nije došlo do oštećenja prevlake uteg se dodatno podiže za 25 mm.
4. Postupak se ponavlja sve do pojave oštećenja prevlake.

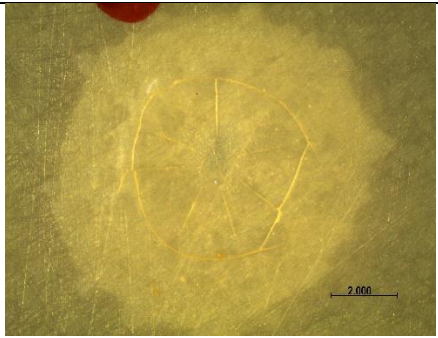
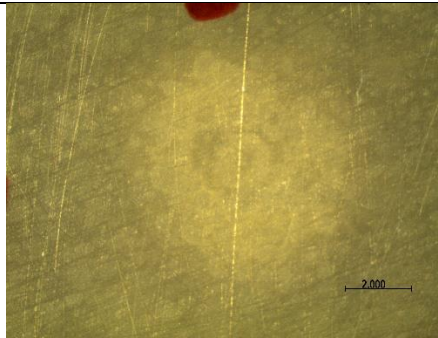
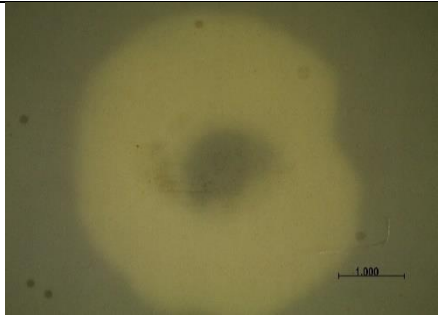
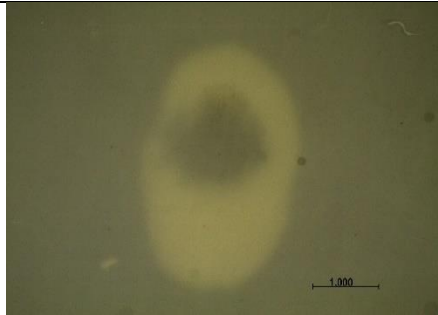
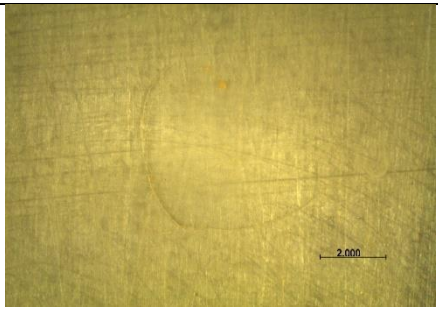
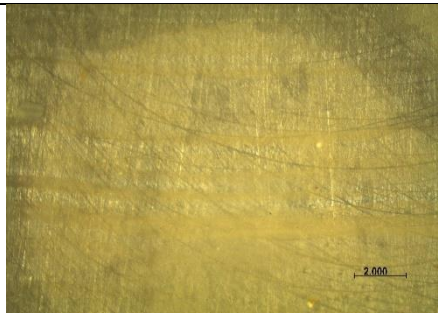
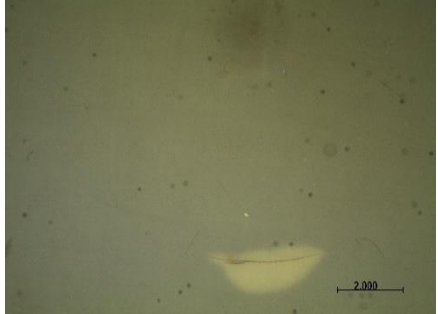

Maksimalna visina, izražena u centimetrima, pri kojoj nije došlo do oštećenja prevlake se označuje kao mjera otpornosti na udar. Uređaj za ispitivanje otpornosti na udar prikazan je na slici 41.



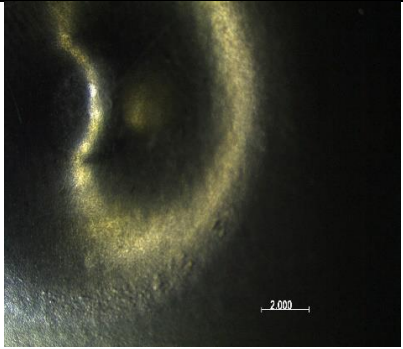
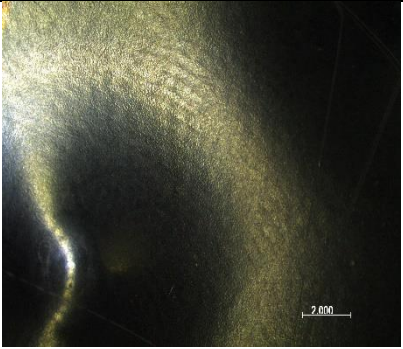

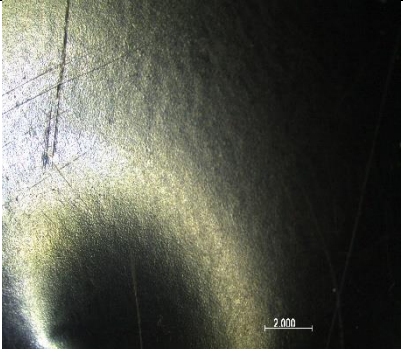
Slika 41. Uređaj za ispitivanje otpornosti na udar

Rezultati ispitivanja analizirani su na stereomikroskopu te je zatim određena maksimalna visina pri kojoj nije došlo do oštećenja epoksidne prevlake (tablica 23.)

Tablica 23. Stereomikroskopske snimke površine nakon ispitivanja

	PREMAZ NEOTPORAN	PREMAZ OTPORAN	MAX. VISINA (CM)
AISI 304 VLAŽNA KOMORA			1
AISI 304 SLANA KOMORA			2
AISI 430 VLAŽNA KOMORA			10
AISI 430 SLANA KOMORA			8

Tablica 23. Stereomikroskopske snimke površine nakon ispitivanja (nastavak)

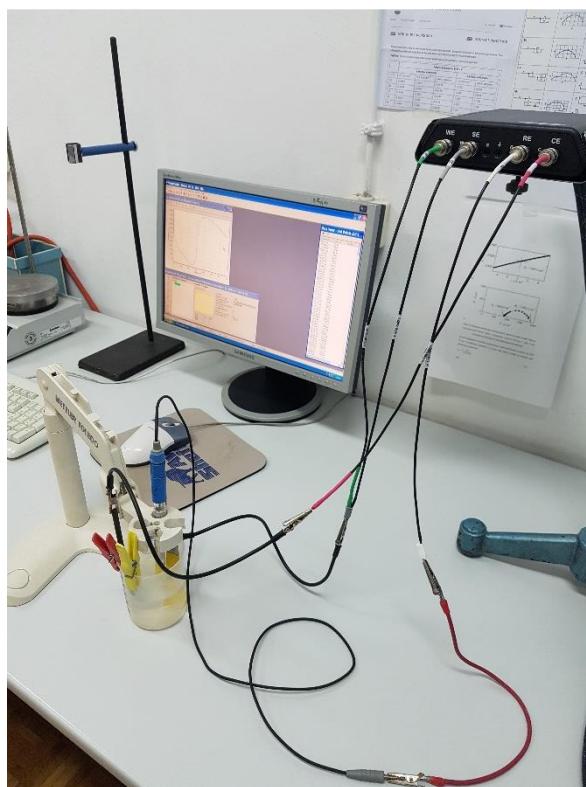
	PREMAZ NEOTPORAN	PREMAZ OTPORAN	MAX. VISINA (CM)
KATAFOREZA VLAŽNA KOMORA			22
KATAFOREZA SLANA KOMORA			24

Kao što je vidljivo iz prikazanih rezultata ispitivanja, ispitni uzorci materijala AISI 304 s epoksidnim premazom, pokazuju manju otpornost prema udaru od ispitnih uzoraka materijala AISI 430 s istim premazom. Na lijevim slikama u tablici 23 kod uzoraka s ručno nanesenim premazom vidljive su pojedine pukotine premaza na određenim visinama, dok na desnim je vidljivo da nema puknuća ili boranja samog premaza te se kod takvog stanja površine uzima maksimalna visina kod koje se može zaključiti da je premaz otporan na udar. Dok kod uzoraka s premazom nanesenim postupkom kataforeze te maksimalne visine su znatno veće. Također, kod uzoraka s premazom nanesenim postupkom kataforeze i prilikom prevelike visine ispitivanja na udar, sam premaz ne puca, već se nabora, čime ovako nanesen premaz pokazuje znatno bolja svojstva otpornosti na udar.

4.12. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijsko ispitivanje impedancijskom spektroskopijom provodilo se na uređaju VersaSTAT 3, proizvođača AMTEK USA. Podaci su obrađivani u programu ZsimpWIN, korištenjem odgovarajućeg ekvivalentnog električnog kruga. Ovisno o vrsti premaza, odabrao se odgovarajući model električnog kruga.

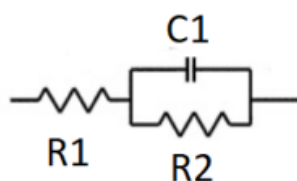
Dva referentna uzorka s ručno nanesenim premazom AISI 430 i AISI 304 bila su izložena 3,5 %-tnoj otopini NaCl (slika 42.) te su mjerenja provedena nakon 48 h i 96 h izlaganja. Elektrokemijski su ispitani i uzorci koji su prethodno bili ispitivani u slanoj i vlažnoj komori 408 h. Ova ispitivanja provedena su na po jednom uzorku od obje vrste čelika prethodno ispitanim u slanoj i vlažnoj komori kako bi se nakon provedene analize mogli usporediti dobiveni rezultati (tablica 26.). Ispitivanja na svim uzorcima provedena su na dijelu površine od 1cm^2 .



Slika 42. Prikaz provedbe ispitivanja EIS metodom

Uređajem VersaSTAT 3 i softwareom Versastudio mjere se parametri (između početne i konačne frekvencije prikazane određene u programu računala pomoću kojih se dobivaju odgovarajući Bodeovi i Nyquistovi dijagrami. Kao što je od ranije poznato da svakom premazu odgovara određeni električni krug, podaci dobiveni iz programa Versastudio se obrađuju u programu ZsimpWin u svrhu pronalaska odgovarajućeg ekvivalentnog električnog kruga. Ekvivalentni električni krugovi korišteni u ovom ispitivanju su: Osnovni ekvivalentni električni krug te ekvivalentni električni krugovi koji uključuju i Warburgovu impedanciju.

Osnovni ekvivalentni električni krug se sastoji od tri komponente prikazane na slici 43.



Slika 43. Osnovni električni strujni krug s tri komponente [23]

Pri čemu je:

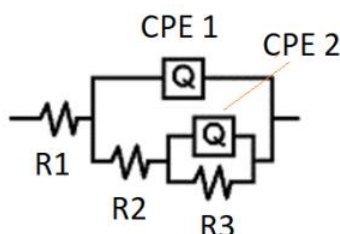
R1 - otpor elektrolita [Ωcm^2]

R2 – otpor premaza [Ωcm^2]

C1 – kapacitet premaza [Ωcm^2].

Ovakav strujni krug se koristi u slučaju kada nije došlo do probijanja elektrolita do osnovnog metala pa se često koristi u početnim satima (danima) ispitivanja.

Na slici 44. prikazan je još jedan korišten odgovarajući električni krug. Kod ovog električnog kruga dolazi do probijanja elektrolita do osnovnog metala, pri čemu se javlja komponenta W odnosno Warburgova impedancija prouzročena difuzijom. Difuzija je miješanje dviju propusnih tvari kroz njihovu propusnu membranu, što u ovom slučaju objašnjuje prodor elektrolita do osnovnog metala.



Slika 44. Strujni krug s pet komponenti korišten za potrebe ispitivanja [23]

Električni strujni krug prikazan na slici 44. sastoji se od 5 komponentni pri čemu je:

CPE_1 – kapacitet premaza [F/cm^2]

CPE_2 – kapacitet dvosloja [F/cm^2]

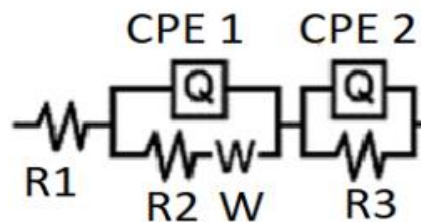
R_1 - otpor elektrolita [Ωcm^2]

R_2 – otpor premaza [Ωcm^2]

R_3 - otpor osnovnog metala [Ωcm^2]

Gdje je opis strujnog kruga jednak onom na slici 43. no bez Warburgove impedancije.

Posljednji korišteni strujni krug prikazan je na slici 45. Strujni krug se sastoji od 6 komponenta.



Slika 45. Strujni krug s šest komponenti korišten za potrebe ispitivanja [23]

Pri čemu je:

CPE_1 – kapacitet premaza [F/cm^2]

CPE_2 – kapacitet dvosloja [F/cm^2]

R_1 - otpor elektrolita [Ωcm^2]

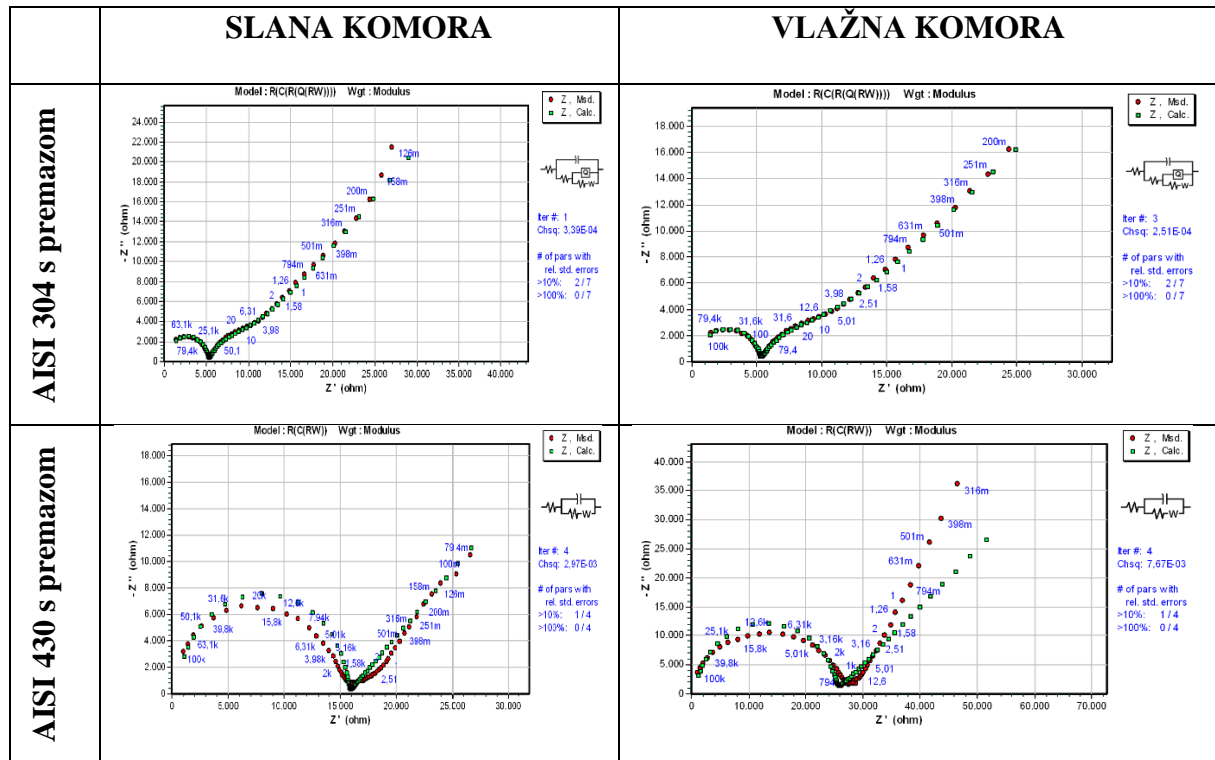
R_2 – otpor premaza [Ωcm^2]

R_3 – otpor osnovnog metala [Ωcm^2].

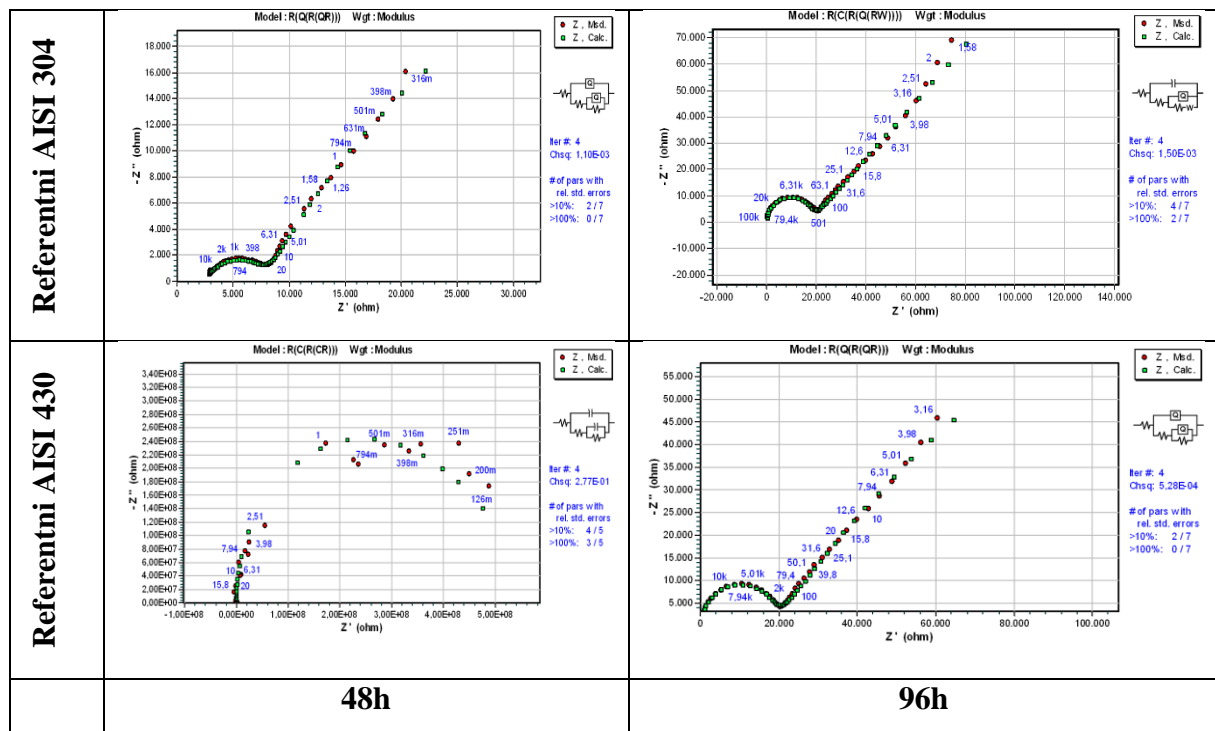
Ovaj strujni krug također ima Warburgovu impedanciju što znači da je došlo do difuzije. Kapacitet dvosloja i kapacitet premaza jednaki su onima u prethodnim strujnim krugovima.

Za korišteni premaz, tipovi ekvivalentnog električnog kruga i pripadajući Nyquistovi dijagrami prikazani su u tablicama 24 i 25, a rezultati su prikazani u tablici 26.

Tablica 24. Nyquistovi dijagrami za uzorke ispitivane 408 h u slanoj i vlažnoj komori



Tablica 25. Nyquistovi dijagrami za referentne uzorke s premazom izložene 3,5%-tnoj NaCl otopini nakon 48 h i 96 h



Tablica 26. Rezultati dobiveni analizom EIS-a

UZORAK	R_1 , Ωcm^2	R_2 , Ωcm^2	R_3 , Ωcm^2	Q_1 , F/cm^2	n_1	Q_2 , F/cm^2	n_2	W , Ωcm^2
AISI 304 slana-408h	2645,7	4979	5989	$5,935 \times 10^{-10}$	-	$3,663 \times 10^{-6}$	0,8	$3,783 \times 10^{-5}$
AISI 304 vlažna-408h	2942,8	5241	7365	$3,879 \times 10^{-9}$	-	$2,054 \times 10^{-7}$	1	$5,247 \times 10^{-5}$
AISI 430 slana-408h	575,1	15080	-	$5,394 \times 10^{-10}$	-	-	-	$9,070 \times 10^{-6}$
AISI 430 vlažna-408h	904,1	24100	-	$4,983 \times 10^{-10}$	-	-	-	$1,885 \times 10^{-5}$
AISI 304 NaCl-48h	2452	5847	96290	$6,402 \times 10^{-7}$	0,6422	$2,514 \times 10^{-5}$	0,6633	-
AISI 430 NaCl-48h	307,1	$4,840 \times 10^8$	$6,353 \times 10^7$	$5,719 \times 10^{-10}$	-	$1,975 \times 10^{-8}$	-	-
AISI 304 NaCl-96h	1434	5128	82117	$7,351 \times 10^{-6}$	0,6396	$3,499 \times 10^{-5}$	0,6328	-
AISI 430 NaCl-96h	43,83	19210	38910	$1,877 \times 10^{-9}$	0,9514	$2,422 \times 10^{-6}$	0,5837	-

Analiza rezultata prikazanih u tablici 26. provedena je na način da su uspoređivani dobiveni rezultati EIS ispitivanja provedeni na uzorcima nakon 408 sati ispitivanja u slanoj i vlažnoj komori, te je provedena usporedba uzoraka ispitivanih u 3,5%-tnoj otopini NaCl nakon 48h i 96h.

Kod uzoraka koji su bili prethodno ispitani u komorama u trajanju od 408 sati vidljivo je da oba uzorka pokazuju veći otpor nakon ispitivanja provedenih u vlažnoj komori nego u slanoj. Također, iz Nyquistovih dijagrama i korištenih ekvivalentnih električnih krugova vidljivo je da je došlo do prolaska elektrolita do osnovnog metala, tj. do probijanja barijernog djelovanja premaza, te su na temelju i ovih ispitivanja potvrđeni rezultati ispitivanja prionjivosti prevlake.

Kod referentnih uzoraka nakon 96h izlaganja ispitnoj otopini uočljiv je pad otpora u odnosu na ispitivanja provedena nakon 48h kod oba uzorka što također ukazuje na degradaciju prevlake.

5. ZAKLJUČAK

U teoretskom dijelu ovog rada opisana su osnovna svojstva i vrste nehrđajućih čelika. To su čelici koji osim željeza imaju u sebi i legirne elemente od kojih su najvažniji krom i nikel. Za razliku od nelegiranih čelika imaju puno bolja korozijska svojstva. Upravo zbog toga nehrđajući čelici imaju vrlo široko područje primjene u kemijskoj, petrokemijskoj, procesnoj, industriji papira i drugim granama industrije, kao i za različite komercijalne proizvode poput kućanskih uređaja, dijelova automobila i slično. Upravo zbog šteta i gubitaka zbog korozije istražuju se i usavršavaju različite metode zaštite od korozije. Osim odabira metode zaštite od korozije, važnu ulogu ima i odabir materijala za određene eksploatacijske uvjete koji utječe na njegovo ponašanje pri uporabi. U posljednje vrijeme sve se više širi primjena ovih materijala i u automobilskoj industriji, a kao jedno od područja primjene, osim dijelova ispušnih sustava, posebno se ističe primjena za izradu dijelova autobusnih konstrukcija. Kao materijali koji se pritom koriste najčešće se upotrebljavaju feritni i austenitni nehrđajući čelici. Razlog tome prvenstveno su njihova dobra svojstva korozijske otpornosti čime se mogu značajno smanjiti troškovi održavanja tijekom eksploatacije.

U eksperimentalnom dijelu provedeno je ispitivanje u svrhu određivanja korozijske postojanosti feritnog nehrđajućeg čelika AISI 430 (EN 1.4016) i austenitnog nehrđajućeg čelika AISI 304 (EN 1.4301) s i bez epoksidnog premaza, komparativno uspoređenih s nelegiranim čelikom prevučenim postupkom kataforeze. Ispitivanjima provedenim u vlažnoj komori prema normi HRN EN ISO 6270 i slanoj komori prema normi HRN EN ISO 9227 u trajanju od 408 sati utvrđena je pojava mjehuranja premaza koja je bila više izražena kod uzoraka ispitivanih u vlažnoj komori. Ovim ispitivanjima također je utvrđeno da na uzorcima od nehrđajućih čelika zaštićenih premazom na mjestima gdje je zaštitna prevlaka bila oštećena nisu nastala korozijska oštećenja, za razliku od uzoraka zaštićenih postupkom kataforeze kod kojih su nastala korozijska oštećenja na mjestu ureza.

Ispitivanjima prionjivosti prevlake provedenim prema normi HRN EN ISO 2409 nakon korozijskih ispitivanja potvrđena je loša adhezija primijenjenog zaštitnog epoksidnog premaza te je utvrđena izvrsna adhezija kataforetskim postupkom nanijete prevlake na čeličnom uzorku. Rezultati ispitivanja otpornosti na udar (HR EN ISO 6272) također su pokazali lošija svojstva premaza nanesenog na površine nehrđajućih čelika u odnosu na uzorak zaštićen postupkom kataforeze.

Ispitivanjem elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) potvrđeno je da se zaštitna svojstva korištenog epoksidnog premaza narušavaju tijekom izlaganja korištenom ispitnom mediju tj. 3,5 % otopini NaCl. Ovim ispitivanjima također je potvrđeno da izlaganjem vlažnoj i slanoj atmosferi dolazi do narušavanja barijernog djelovanja primijenjenog premaza.

Rezultati provedenih ispitivanja su potvrdili da odabir odgovarajućeg premaza ima izrazito velik utjecaj za korozivnu postojanost isto kao i odabir samog materijala. Osim toga, veliku važnost treba posvetiti pripremi površine i načinu nanošenja premaza na osnovni materijal. To pruža osnovu za daljnja istraživanja o mogućnostima dodatne zaštite nehrđajućih čelika premazima.

Literatura:

- [1] Michael F. McGuire: Stainless Steels for design engineers, USA, 2008. (str. 69-137. ; 225.-233.)
- [2] http://repozitorij.fsb.hr/2375/1/11_07_2013_DIPLOMSKI_-_Ivica_Blazevic.pdf (preuzeo 20. 10. 2019.)
- [3]] Filetin, T., Kovačićek, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, FSB Zagreb, 2013. (str. 82.-86.) (preuzeo 22. 10. 2019.)
- [4] <https://www.mdpi.com/1996-1944/9/7/606/htm> (preuzeo 23. 10. 2019.)
- [5] https://student.fsb.hr/webmail/?_task=mail&_action=get&_mbox=INBOX&_uid=370&_part=2&_frame=1 (preuzeo 25.10. 2019.)
- [6] SPECIJALNI ČELICI –skripta, dr. sc. Stjepan Kožuh, doc. Sisak, 2010.
- [7] https://www.researchgate.net/publication/313900101_Application_of_Steel_in_Automotive_Industry (preuzeo 26.10. 2019.)
- [8] <https://www.liveabout.com/the-first-stainless-steel-car-726028> (preuzeo 28.10. 2019.)
- [9] <http://www.westside-59.com/Stainless-Steel-Ford.htm> (preuzeo 30. 10. 2019.)
- [10] https://student.fsb.hr/webmail/?_task=mail&_action=get&_mbox=INBOX&_uid=371&_part=2&_frame=1 (preuzeo 04. 11. 2019.)
- [11] 4th European Stainless Steel, Proceeding, first volume; Paris, France, 2002.
- [12] <http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/Stainlesssteelautomotiveandtransportdevelopments.pdf> (preuzeo 05.11. 2019.)
- [13] https://www.researchgate.net/publication/242731649_Present_and_Future_Trends_of_Stainless_Steel_for_Automotive_Exhaust_System (preuzeo 06. 11. 2019.)
- [14] <https://www.streetmuslemag.com/news/properly-feeding-your-project-with-ricks-tanks/> (preuzeo 08. 11. 2019.)
- [15] <https://busesonline.com/2016/09/28/building-buses-with-steel-stainless-steel-and-aluminum/> (preuzeo 09.11. 2019.)

- [16] https://www.researchgate.net/publication/286019132_Use_of_Stainless_Steels_in_Bus_Coach_Structures (preuzeto 10 .11. 2019.)
- [17] https://www.researchgate.net/publication/286019132_Use_of_Stainless_Steels_in_Bus_Coach_Structures (preuzeto 13 .11. 2019.)
- [18] I. Esib, Z. Dugi: Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb
- [19] I. Juraga, V. Alar, I. Stojanović: Korozija i zaštita premazima, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [20] <https://www.tensiontestmachine.com/sale-10144061-150l-volume-constant-temperature-and-humidity-test-chamber-environmental-cabinet.html> (preuzeto 10 .11. 2019.)
- [21] https://www.grad.unizg.hr/zavod_za_materijale/laboratorij/oprema
(preuzeto 14 .11. 2019.)
- [22] A. Jukić: Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, nastavni materijal, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilište u Zagrebu, 2008/09
- [23] https://www.researchgate.net/publication/221923000_Use_of_Electrochemical_Impedance_Spectroscopy_EIS_for_the_Evaluation_of_Electrocoatings_Performances
(preuzeto 15 .11. 2019.)